

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELECTROQUÍMICOS PARA A DETERMINAÇÃO DE VESTÍGIOS DE IÕES METÁLICOS TÓXICOS EM ELÉCTRODOS DE FILME DE BISMUTO

Alexandra Isabel Carita Caldeira

Mestrado em Química

Departamento de Química

FCTUC

Julho de 2010

• U • C •



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

**Desenvolvimento de sensores electroquímicos para a
determinação de vestígios de iões metálicos tóxicos
em eléctrodos de filme de bismuto**

Alexandra Isabel Carita Caldeira

**Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química,
ramo de Controlo de Qualidade e Ambiente**

Professor Doutor Christopher Michael Ashton Brett

Julho de 2010

Universidade de Coimbra

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Christopher Michael Ashton Brett, agradeço por toda a disponibilidade e apoio dispensado.

À Doutora Rasa Pauliukaite, pela orientação, ensinamentos e estímulo no decorrer deste trabalho.

Quero também estender os meus agradecimentos à Doutora Carla Gouveia-Caridade, pela amizade, apoio e incentivo que sempre recebi.

A todos os meus colegas do Laboratório de Electroquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Coimbra, quero agradecer igualmente, pela disponibilidade e apoio prestado.

Aos meus pais, pelo apoio incondicional, ao Paulo e João Pedro, pela ajuda e compreensão, o meu muito obrigado.

RESUMO

Este trabalho tem como objectivo principal a determinação de traços de cationes metálicos biotóxicos em separado e em misturas, com ênfase em Tl(I), utilizando um eléctrodo de carbono - carbono vítreo ou de filme de carbono - modificados com filme de bismuto, através de técnicas electroquímicas de pré-concentração. Os eléctrodos de filme de bismuto, BiF, têm sido objecto de estudo durante a última década de forma a serem substitutos dos eléctrodos de mercúrio.

Os métodos electroquímicos de pré-concentração usados foram a voltametria de redissolução anódica (ASV) e a voltametria de redissolução adsortiva (AdSV), utilizando o facto que a maioria dos metais pesados podem ser facilmente depositados ou adsorvidos na superfície de um eléctrodo sólido por aplicação de um potencial e depois re-oxidados ou reduzidos por voltametria de onda quadrada (SW) ou impulso diferencial (DP).

Foram desenvolvidos sensores para a determinação de alguns iões metálicos em separado e simultaneamente. O filme de bismuto foi depositado em carbono vítreo ou filme de carbono de forma a aumentar a sensibilidade do sensor. Os iões metálicos Zn(II), Cd(II), Tl(I) e Pb(II) podem ser determinados por SWASV em eléctrodos de carbono vítreo e de filme de carbono modificados com BiF produzidos *in situ* em solução de tampão acetato pH 3,74. As condições experimentais, tais como potencial de deposição, tempo de deposição foram optimizadas.

A determinação do Ni(II) e Co(II) foi efectuada no BiF depositado *ex situ* por SWAdSV e DPAdSV. Como agente complexante utilizou-se a nioxima em tampão HEPES pH 7,4 com a adição de perclorato de sódio.

O processo que ocorre no eléctrodo durante a deposição do filme de bismuto e dos iões metálicos aos seus potenciais de redissolução foi investigado por espectroscopia de impedância electroquímica.

Aplicou-se o sensor obtido para a análise de amostras de água de rede pública e sumo de frutas comercial de forma a verificar a existência de efeitos de matriz na determinação dos metais pesados.

Palavras-chave:

Iões de metais pesados, voltametria de redissolução anódica de onda quadrada, voltametria de redissolução adsortiva de onda quadrada e de impulso diferencial, filmes de bismuto, espectroscopia de impedância electroquímica, deposição *in situ*, deposição *ex situ*.

ABSTRACT

The main objective of this work is the determination of biotoxic trace metal cations separately and in mixtures, with emphasis on Tl(I), using carbon electrodes – glassy carbon and carbon films – modified by bismuth films, by electrochemical pre-concentration techniques. Bismuth film electrodes, BiF, have been the object of study during the last decade with the aim of substituting mercury electrodes.

The electrochemical pre-concentration methods employed were anodic stripping voltammetry (ASV) and adsorptive stripping voltammetry (AdSV), making use of the fact that most heavy metals can be deposited or adsorbed on the surface of a solid electrode by application of a potential and afterwards re-oxidised or reduced by square wave (SW) or differential pulse (DP) voltammetry.

Sensors were developed for the determination of some heavy metal cations separately and simultaneously. Bismuth film was deposited on glassy carbon or carbon film to enhance the sensitivity of the sensor. Anodic stripping voltammetry at in situ Bi film deposited on glassy carbon or carbon film electrodes were used to determine Zn(II), Cd(II), Tl(I), and Pb(II) separately or combining some of these metals together for simultaneous determination, in acetate buffer solution pH 3.74. The experimental conditions, such like deposition time and pre-concentration potential for metal determinations were optimised.

Co(II) and Ni(II) were determined separately at *ex situ* deposited BiF, using SWAdSV and DPAdSV. Nioxime was employed as complexing agent in HEPES pH 7.4 with addition of sodium perchlorate.

The processes occurring at the electrode during deposition of the bismuth film and of the other metals at their stripping potentials were studied by electrochemical impedance spectroscopy.

The sensor obtained was applied for analysis of tap water and commercial juice samples in order to test matrix effects on heavy metal determination.

Keywords:

Heavy metal ions, anodic stripping square wave voltammetry, adsorptive stripping square wave and differential pulse voltammetry, bismuth film, electrochemical impedance spectroscopy, in situ deposition, ex situ deposition.

ÍNDICE

Resumo.....	i
Abstract	ii
Prefácio.....	v
Capítulo 1	1
Introdução.....	1
1.1 - Alguns fundamentos de electroquímica.....	2
1.2 - Sensores electroquímicos.....	3
1.2.1 - Materiais para sensores electroquímicos	5
1.2.2 - Eléctrodos de carbono vítreo	7
1.2.3 - Eléctrodos de filme de carbono.....	9
1.3 - Eléctrodos modificados.....	9
1.3.1 - Eléctrodos modificados com bismuto	11
1.4 - Técnicas voltamétricas.....	14
1.4.1 - Voltametria de redissolução.....	15
1.4.2 - Voltametria de redissolução anódica	16
1.4.3 - Voltametria de redissolução adsortiva	18
1.5 – Espectroscopia de impedância electroquímica.....	21
Capítulo 2	25
Parte experimental.....	25
2.1 - Soluções utilizadas.....	26
2.2 - Eléctrodo de trabalho	27
2.2.1 - Eléctrodo de carbono vítreo	27
2.2.2 - Eléctrodo de filme de carbono	27
2.2.3 - Eléctrodos modificados com filme de bismuto.....	28
2.3 - Instrumentação.....	28
2.3.1 - Aparelhagem	28
2.3.2 - Célula electroquímica	29

Capítulo 3	30
Resultados e discussão	30
3.1 - Determinação de iões metálicos em eléctrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto	31
3.1.1- Voltametria de redissolução anódica de onda quadrada	31
3.1.1.1 - Determinação de Zn(II).....	31
3.1.1.2 - Determinação de Cd(II)	33
3.1.1.3 - Determinação de Pb(II)	34
3.1.1.4 - Determinação do Tl(I).....	36
3.1.1.5 - Determinação de misturas de Zn(II), Cd(II) e Pb(II)	39
3.1.1.6 - Determinação de misturas de Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Ni(II).....	42
3.1.1.7 - Determinação de misturas de Zn(II), Tl(I) e Pb(II)	43
3.1.2- Voltametria de redissolução adsortiva de onda quadrada.....	46
3.1.2.1 - Determinação de Ni(II)	46
3.1.3- Voltametria de redissolução adsortiva de impulso diferencial	50
3.1.3.2 - Determinação de Co(II)	50
3.2 - Determinação de iões metálicos em eléctrodo de filme de carbono modificado com filme de bismuto.....	51
3.2.1- Voltametria de redissolução anódica de onda quadrada	51
3.2.1.1 - Determinação de Tl(I).....	52
3.2.1.2 - Determinação de misturas de Zn(II), Tl(I) e Pb(II)	53
3.3 – Espectroscopia de impedância electroquímica em eléctrodo de filme de carbono modificado com filme de bismuto.....	56
3.4- Análise de amostras naturais.....	59
3.4.1 – Amostra de água.....	59
3.4.2 – Amostra de sumo de frutas.....	61
Conclusões	63
Bibliografia.....	66

PREFÁCIO

Os metais pesados são das substâncias que mais contribuem para a poluição da biosfera devido à sua toxicidade e pela sua natureza intrinsecamente persistente. Por conseguinte a sua detecção e monitorização nos solos, água e ar é muito importante de forma a assegurar a saúde humana e também animal. Os métodos actuais de detecção de metais pesados que incluem métodos espectrométricos, tais como espectrometria de absorção atómica, (*atomic absorption spectroscopy*, AAS), espectrometria de emissão atómica por plasma acoplado indutivamente, (*inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, ICP-AES) ou espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente, (*inductively coupled plasma mass spectrometry*, ICP-MS), são bastantes sensíveis e selectivos. Contudo estes métodos requerem instrumentação sofisticada, cuja aquisição e manutenção são dispendiosas e a sua utilização é limitada para a monitorização ambiental *in situ*, biológica ou clínica *online*, devido ao seu tamanho e tempo de análise. Sendo assim, tornou-se necessário desenvolver plataformas de monitorização de metais pesados, que sejam simples, sensíveis, selectivas e também portáteis [1]. Vários investigadores, demonstraram que técnicas electroquímicas tais como técnicas de redissolução associadas a técnicas de varrimento de potencial de onda quadrada ou de impulso diferencial satisfazem todos os requisitos para as medições *in situ* de iões de metais pesados. Através destas técnicas, é possível em poucos minutos, identificar e quantificar iões de metais pesados contidos em amostras naturais, fazendo um varrimento de potencial, ocorrendo a redução ou oxidação de iões de metais específicos a determinados valores de potencial, sendo que a corrente gerada a cada valor de potencial de redução dá a indicação da(s) espécie(s) metálica(s) que existe(m) na amostra assim como a respectiva concentração[2].

Foram desenvolvidos sensores com mercúrio ou eléctrodos de trabalho com precursores de mercúrio, tais como o eléctrodo gotejante de mercúrio, *hanging mercury drop electrode*, (HMDE), para serem utilizados na medição de metais pesados por técnicas voltamétricas, sendo a sua utilização já referenciada por J. Wang [3] e A.G. Fogg [4-7], a partir dos anos 80. Estes investigadores referem a utilização de eléctrodos de mercúrio para a medição de iões metálicos como o Ni, Be, Al, Cu, através da formação de um complexo electroactivo destes metais com um agente complexante apropriado, sendo depois adsorvidos no mercúrio e determinados por voltametria de redissolução adsortiva de impulso diferencial.

É também referida a utilização destes eléctrodos aliados à técnica de voltametria de redissolução anódica, para determinação de metais tais como Cd, Pb, Zn. Mais recentemente a utilização de filmes de mercúrio, *mercury film electrode*, (MFE), para electroanálise de metais pesados permitindo uma diminuição da quantidade de mercúrio utilizada neste tipo de análises, tem sido referenciada [8,9-11]. Contudo, devido à toxicidade do mercúrio e dificuldades associadas com o manuseamento e estabilidade dos microelectrodos, a sua utilização para monitorização de metais de nível vestigial em amostras ambientais tem sido severamente limitada. Assim sendo, surgiu a necessidade de encontrar novos materiais de eléctrodo ou revestimentos, adequados para as medições de metais pesados em amostras biológicas. Com os trabalhos de Wang e colaboradores [12], desde o ano 2000, que a modificação de eléctrodos com filmes de bismuto, *bismuth film electrode* (BiF) se tornou bastante atractiva para a substituição do filme de mercúrio em determinações electroanalíticas, com um desempenho aproximadamente igual ao do mercúrio e em alguns casos apresentando melhorias. O bismuto é um elemento “amigo do ambiente”, não apresenta toxicidade e uma das propriedades do bismuto é formar “ligas” com metais pesados de uma maneira análoga à formação de amálgamas que o mercúrio forma com esses metais, permitindo a sua utilização em análises voltamétricas [13]. Os eléctrodos à base de bismuto têm sido utilizados para a determinação de iões metálicos de nível vestigial através das técnicas de voltametria de redissolução anódica, havendo já referência à detecção de Cd, Pb, Zn, Sn, Fe, As, In e Cu por esta técnica, utilizando eléctrodos de carbono vítreo, de carbono impresso, de pasta de carbono, nanotubos de carbono, sendo os mais estudados o Cd(II), Pb(II) e Zn(II), quer em separado ou em misturas dos três iões, atingindo-se limites de detecção muito baixos. Tais como por exemplo para o Cd(II), um valor de 0,2 nM, através da voltametria de redissolução anódica de impulso diferencial para o Pb(II) 0,1 nM, por SWASV presentes em amostras naturais [14-19]. Para a determinação do Tl(I), efectuaram-se estudos em sistemas de fluxo, utilizando o eléctrodo de carbono vítreo modificado com bismuto, por SWASV, obtendo-se limites de detecção da ordem dos 0,6 nM para tempos de deposição de 300 s [20] e também utilizando eléctrodos rotativos[21]. A determinação deste ião metálico por métodos electroquímicos é muito recente, não havendo referência à utilização de eléctrodos de filme de carbono modificados com filme de bismuto como sensores para a determinação de Tl(I) em separado e em misturas com os iões Zn(II) e Pb(II). Foi demonstrado que os eléctrodos baseados em filme de bismuto tendo como material de suporte os eléctrodos de carbono aliados à voltametria de redissolução anódica funcionam muito bem para a determinação do Ni, utilizando a dimetilglioxima como agente complexante, para este

sistema obteve-se um limite de detecção de cerca de 2 nM, para um tempo de acumulação de 90 s. [22]. Krolicka et al. [23] referem a utilização da dimetilglioxima para a determinação do Co(II) em tampão amónia, também por voltametria de redissolução adsortiva. A determinação de Cr(VI), Al(III), Mo(VI) Fe(III), U(IV/VI), V(V) em eléctrodos baseados em filme de bismuto também foi referida.[14-18,24].

Este projecto de mestrado tem como objectivo principal a determinação de iões metálicos em separado e em misturas com outros iões, com ênfase no Tl(I), utilizando o eléctrodo de carbono vítreo e de filme de carbono modificados com filme de bismuto, através de técnicas electroquímicas, nomeadamente voltametria de redissolução anódica de onda quadrada. Determinação de limites de detecção e comparação de valores obtidos quando se utilizou um eléctrodo de carbono vítreo como eléctrodo de trabalho e um eléctrodo de filme de carbono. A determinação do Ni(II) e do Co(II) utilizando os eléctrodos de carbono vítreo e de filme de carbono, modificados com filme de bismuto, por voltametria de redissolução adsortiva, na forma de complexos com o ligando nioxima e em tampão HEPES / NaClO₄. A aplicação destes eléctrodos modificados com filme de bismuto na detecção de iões metálicos de níveis vestigiais em amostras naturais, de água de rede pública e de sumo de frutas comercial.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados alguns conceitos de electroquímica, noções básicas sobre sensores electroquímicos e materiais para sensores. Focar-se-ão o carbono vítreo e filme de carbono utilizados como eléctrodos em sensores e sua modificação com filme de bismuto. Descrevem-se também neste capítulo as técnicas electroquímicas que foram utilizadas no decorrer deste trabalho.

1.1 - Alguns fundamentos de electroquímica

A electroquímica envolve fenómenos químicos associados à separação de cargas, levando muitas vezes à transferência de carga, que pode ocorrer homogeneamente em solução, ou heterogeneamente na superfície do eléctrodo. Para assegurar a electroneutralidade ocorrem duas ou mais reacções de transferência de carga em direcções opostas. As reacções de eléctrodo são heterogéneas e têm lugar na região interfacial entre o eléctrodo e a solução, região onde a distribuição de carga difere da fase no interior da solução [25]. O eléctrodo pode actuar como um dador (redução) ou receptor (oxidação) de electrões transferidos de ou para espécies electroactivas em solução, segundo a equação:



onde O e R são as espécies oxidadas e reduzidas, respectivamente.

Para ocorrer a transferência electrónica tem de haver correspondência entre as energias das orbitais do electrão onde a transferência ocorre no dador e no receptor, sendo que, num eléctrodo esse nível é a orbital completa mais elevada, correspondendo ao nível de energia de Fermi, E_F . A aplicação de um potencial ao eléctrodo influencia o E_F , sendo os electrões transferidos de (reacção de redução) ou para (reacção de oxidação) o nível de Fermi [25].

Ao ser aplicado um potencial bem definido ao eléctrodo de trabalho, ocorre a reacção electroquímica e as espécies electroactivas existentes na solução vão ser atraídas electrostáticamente para a superfície do eléctrodo, criando-se assim um movimento de espécies, designado por transporte de massa. Este transporte pode ser devido a efeitos de difusão, provocado por um gradiente de concentração existente na célula electroquímica, por migração de partículas carregadas num campo eléctrico ou por convecção, um processo mecânico, que ocorre devido à movimentação da solução.

Relativamente aos processos de eléctrodo em que ocorrem reacções de transferência de electrão, estas podem ser classificadas como:

- ✓ Reacções reversíveis, $k_0 \gg k_d$, a reacção que ocorre no eléctrodo é mais rápida do que o transporte de massa e para qualquer valor de potencial atinge-se um estado de equilíbrio na superfície do eléctrodo, sendo possível aplicar a equação de Nernst para qualquer potencial. (k_0 , constante de velocidade padrão da reacção electroquímica, k_d , coeficiente de transferência de massa).
- ✓ Reacções irreversíveis, $k_0 \ll k_d$, a reacção de eléctrodo não pode ser revertida e para que ocorra a reacção é necessário atingir-se um potencial bastante elevado, a transferência de carga deixa de ser suficiente para manter o equilíbrio.

Em todas as experiências electroquímicas, considera-se que o eléctrodo de trabalho funciona como receptor de electrões durante uma reacção de oxidação e a corrente denominada de corrente anódica, I_a , tem um valor positivo. No caso da reacção de redução o eléctrodo de trabalho actua como dador de electrões e a corrente, corrente catódica, I_c , tem um valor negativo.

Os procedimentos em electroquímica dependem fortemente do material de eléctrodo, assim são importantes as propriedades químicas e físicas da superfície do eléctrodo, os efeitos do potencial aplicado, adsorção e revestimentos aplicados à superfície do eléctrodo, para diminuir o limite de detecção [26]. Tanto as reacções de eléctrodo como o transporte de carga podem ser modulados quimicamente e servir de base para sensores [27].

1.2 - Sensores electroquímicos

A utilização de sensores electroquímicos para determinação de concentrações de substâncias e de outros parâmetros de interesse tem sido bastante referido na literatura científica. Desde que começaram a ser utilizados os sensores electroquímicos têm permitido a melhoria das execuções com os instrumentos analíticos convencionais, diminuindo o tempo de preparação e a utilização de reagentes dispendiosos, permitindo a utilização de instrumentos analíticos de baixo custo. O facto de serem altamente sensíveis, selectivos, portáteis, de baixo custo e de simples utilização faz com que estes sensores tenham vantagens em relação a outra instrumentação analítica. No entanto, também podem apresentar algumas limitações, tais como, interferências na resposta caso haja compostos electroquimicamente activos na amostra, baixa estabilidade a longo prazo e perturbações nas transferências de electrão. Não obstante, os sensores electroquímicos oferecem numerosas aplicações em diagnósticos clínicos, monitorização ambiental e análise alimentar, permitindo efectuar análises rápidas ‘in

situ', determinando diversas substâncias com propriedades diferentes em amostras naturais [27].

Um sensor químico consiste num elemento de transdução coberto por uma camada de reconhecimento química ou biológica. Esta camada interage com o analito, resultando em alterações químicas que são traduzidas pelo transdutor em sinais eléctricos [28]. A camada de reconhecimento tem um papel importante na resposta do sensor, dado que é responsável pela sua selectividade a um determinado analito ou um grupo de analitos, evitando interferências no eléctrodo de outras substâncias [29]. A obtenção de informação analítica, que se pode traduzir, por exemplo, na obtenção da concentração de uma espécie ou mais, depende essencialmente da camada de reconhecimento em reconhecer a espécie de interesse, de forma selectiva.

Sensores electroquímicos são uma subclasse importante dos sensores químicos nos quais um eléctrodo é utilizado como o elemento de transdução [28].

Existem três tipos de sensores utilizados para as medições electroanalíticas, e cada um oferece diferente grau de selectividade [30]:

1. *Condutimétricos*, em que a medição de carga é obtida através de medições de resistência da solução, por conseguinte não é um sensor selectivo de espécies presentes em solução.
2. *Potenciométricos*, o potencial de equilíbrio de um eléctrodo indicador é medido em relação a um eléctrodo de referência utilizando um voltímetro de alta impedância, ou seja, de corrente nula. Em eléctrodos selectivos de iões, cujo exemplo típico é o eléctrodo medidor de pH, é necessária uma escolha cuidadosa do material de eléctrodo, de forma a conseguir-se uma boa selectividade para uma determinada espécie, com uma interferência mínima por parte de outros iões. Os limites de detecção para estes eléctrodos são da ordem dos 100 nM da concentração total do ião presente num determinado estado de oxidação, mas as diferenças nas medidas na concentração podem descer até 10 pM.
3. *Voltamétricos e Amperométricos* a corrente é registada como uma função do potencial aplicado, podendo-se obter com estes sensores mais informação e alcançar limites de detecção mais baixos. Várias espécies que reagem a diferentes potenciais aplicados podem ser determinadas quase em simultâneo na mesma experiência, sem ser necessárias separações prévias. Podem ser alcançados limites de detecção bastante

baixos, na ordem dos pM, utilizando-se instrumentação adequada e técnicas de pré-concentração do analito na superfície do eléctrodo. Também podem ser utilizados sensores amperométricos a potencial fixo. Neste caso, o potencial aplicado ao eléctrodo promove a reacção das espécies que se pretendem determinar, originando uma corrente, que é proporcional à concentração da espécie em solução.

O parâmetro de selectividade mais importante dos eléctrodos para sensores voltamétricos é o potencial aplicado, que é escolhido de forma a alcançar maior selectividade e especificidade em cada medida, permitindo assim estudos de especiação. Idealmente, os potenciais de eléctrodo dos pares redox deveriam ser suficientemente afastados uns dos outros para não haver interferência entre espécies diferentes, mas nem sempre isso acontece, logo é necessário procurar uma maior selectividade. Para uma melhor discriminação das diferentes espécies presentes em solução é necessário efectuar uma escolha correcta das condições para o estudo da reacção de eléctrodo: o material de eléctrodo, às vezes através da modificação da superfície; o uso de eléctrodos hidrodinâmicos; a aplicação de varrimento de potencial ou impulsos de potencial; a voltametria de corrente alternada. Desenvolvimentos recentes de sensores amperométricos e voltamétricos têm incidido no melhoramento da selectividade, aumento da sensibilidade e diminuição dos limites de detecção [25].

A instrumentação electroquímica mais moderna, particularmente com potencial controlado associado a sensores voltamétricos, com a utilização de programas complexos que permitem o controlo do potencial ao mesmo tempo que há acumulação de espécies no eléctrodo, conduzem a uma alta sensibilidade e limites de detecção baixos. A utilização de controlo computadorizado dá a possibilidade de fornecer os resultados, mas também analisá-los em tempo real, e no caso de sistemas de fluxo permite uma monitorização *on-line*. Com estes sensores voltamétricos há também a possibilidade de realizar estudos fora do laboratório através da utilização de sensores portáteis e com a miniaturização dos mesmos, poderão ser aplicados em situações em que outras sondas possam não ser utilizáveis [30].

1.2.1 - Materiais para sensores electroquímicos

Um sensor electroquímico tem de obedecer a um determinado número de critérios de design de forma a conseguir obter-se uma alta sensibilidade e selectividade, resposta rápida, reprodutibilidade, baixos limites de detecção, portabilidade e baixo-custo [30].

Alguns dos critérios a ter em conta para a elaboração de um sensor electroquímico são:

- Para sensores amperométricos e voltamétricos, as espécies a determinar devem ser electroactivas dentro da janela de potencial do sensor, e há a adição de um electrólito de suporte inerte, para conduzir a corrente perturbando o equilíbrio na solução, sendo a concentração dessas espécies determinada com exactidão e precisão.
- Para sensores potenciométricos, há materiais de eléctrodos adequados tendo em consideração a não existência de interferências na sua superfície.
- As medições devem ser de confiança e reproduzíveis.
- A resposta do sensor deve ser suficientemente rápida e o desvio ou diminuição da resposta com o tempo devido à degradação ou obstrução do eléctrodo ser relativamente pequena.
- A calibração deve ser simples e fácil de realizar ou até mesmo desnecessária.
- O limite de detecção deve ser suficientemente baixo para o fim em causa.

Atendendo a estes critérios, para que um material seja adequado a ser utilizado como um sensor electroquímico tem de ter determinadas características, tais como uma janela de potencial larga, elevada sobretensão para o oxigénio e o hidrogénio, baixa corrente residual, baixa resistência óhmica e superfície facilmente regenerável [12].

A gama de potenciais úteis, janela de potencial, de um material de eléctrodo para voltametria é determinada pela oxidação ou redução do solvente, decomposição do electrólito suporte, oxidação/redução da superfície do eléctrodo, ou mesmo dissolução do eléctrodo. É também necessário que o eléctrodo seja inerte na região de potencial na qual estão a ser efectuadas as determinações analíticas [30]. Outro factor a ter em consideração na escolha do material de eléctrodo é prever que os eléctrodos possam ser afectados por envenenamento através do contacto com soluções contendo contaminantes [25]. No sentido de reduzir esse envenenamento e por conseguinte tornar o eléctrodo mais selectivo, fazendo com que somente certas espécies cheguem à sua superfície, faz-se a modificação da superfície do eléctrodo, por uma membrana porosa em contacto com o eléctrodo, ou por um filme fino de electrólito, ou usando uma membrana metalizada como eléctrodo indicador.

Durante vários anos, o desenvolvimento dos métodos voltamétricos esteve interligado com os eléctrodos de metais, principalmente de mercúrio. Mas sendo o mercúrio um material extremamente tóxico, a presença deste elemento pode levar a um severo envenenamento e a doenças graves. Por esta razão, alguns países, tais como, USA, Japão, União Europeia,

declararam uma suspensão do uso do mercúrio em baterias, lâmpadas, termómetros, pesticidas, entre outros [31].

O eléctrodo gotejante de mercúrio foi desde 1920 largamente utilizado e mais tarde o eléctrodo de gota estática de mercúrio. Este eléctrodo tem potencial negativo muito elevado para a evolução do hidrogénio em solução aquosa, permitindo uma zona negativa de potencial maior do que qualquer outro material. Logo, é quase sempre utilizado para estudar processos de redução, nomeadamente de cationes metálicos, porque as oxidações de espécies solúveis ocorrendo a potenciais negativos são invulgares [25].

Um desafio importante na comunidade científica, é pesquisar e desenvolver novos materiais de eléctrodos que sejam bons substitutos dos eléctrodos de mercúrio, devido à sua toxicidade, e consequente preocupação para com o ambiente. Materiais de eléctrodos baseados em carbono, com uma janela de potencial ampla, são bons candidatos para esse propósito [32].

1.2.2 - Eléctrodos de carbono vítreo

O carbono é um dos elementos mais abundantes na Terra. Ele surge livremente na forma cristalina, como grafite ou diamante. Materiais de carbono quer na forma de grafite, carbono vítreo, diamante, fibra de carbono, nanotubos, etc., têm um papel importante no desenvolvimento de eléctrodos sólidos. Os eléctrodos baseados em carbono são geralmente de baixo custo e estão disponíveis em variadas formas, a sua cinética lenta referente à sua oxidação, conduz a uma janela de potencial ampla, especialmente na região de potenciais positivos. Estes eléctrodos exibem uma corrente de fundo significativamente mais baixa comparativamente aos eléctrodos de metais [26]. Outras vantagens destes eléctrodos de carbono, são o facto de serem electroquimicamente inertes e existirem na forma de diversos alótropos, com propriedades distintas, permitindo um grande leque de escolha de materiais de eléctrodos. No entanto devido a terem uma actividade de superfície elevada, são mais susceptíveis para o envenenamento da sua superfície por compostos orgânicos e também se podem formar na sua superfície ligações com o hidrogénio, grupos hidroxilo, carbonilo e algumas quinonas, o que significa que o comportamento destes eléctrodos pode ser muito sensível ao pH. A presença de grupos funcionais também tem sido usada intencionalmente para modificar a superfície do eléctrodo, obtendo-se eléctrodos modificados, com o objectivo de obter novas propriedades de eléctrodos [25].

Em particular, o carbono vítreo, tem um papel importante em estudos voltamétricos, devido à sua baixa permeabilidade a gases, baixa porosidade, ser isotrópico, ter dureza, boa condutividade e uma ampla janela de potenciais positivos.

Inicialmente o modelo proposto para a estrutura do carbono vítreo sugeria que continha ligações sp^2 , típicas da grafite, e também sp^3 , contudo sabe-se agora que apenas contem ligações sp^2 , sendo a sua estrutura formada por planos de grafite organizados aleatoriamente numa topologia complexa, semelhante a materiais não cristalinos, com características de fractura semelhantes ao vidro. Devido à sua alta densidade e aos poros de pequeno tamanho, não é necessário um procedimento de saturação. Também está provado que a taxa com que certos carbonos vítreos sofrem oxidação em oxigénio, dióxido de carbono ou vapor de água é menor do que qualquer outro tipo de carbono [26].

Para obter eléctrodos de carbono vítreo activos e reprodutíveis é necessário um pré-tratamento de superfície, aumentado assim o seu desempenho analítico. Este pré-tratamento faz-se polindo a superfície com diamante, pasta ou spray, e pó de alumina, disponível numa gama de partículas de vários tamanhos. No entanto, a superfície do eléctrodo não está completamente limpa depois de polida sendo necessário recorrer a ultrassons e/ou pré-tratamento electroquímico, consistindo este em aplicar diferentes potenciais ou correntes, durante períodos de tempo determinados, para oxidar ou reduzir impurezas de forma a estas serem removidas da superfície do eléctrodo. O melhoramento na reactividade de transferência de electrão é atribuído à remoção de contaminantes na superfície do eléctrodo, à exposição ao carbono periférico e a um aumento da densidade de grupos de carbono na superfície do eléctrodo (os quais actuam como intermediários na interface da superfície) [25,28].

Estes eléctrodos de carbono vítreo têm propriedades químicas e estruturais únicas que os tornam muito atractivos para estudos electroquímicos, podendo ser utilizados para determinar e obter resultados comparáveis aos obtidos através de técnicas laboratoriais mais dispendiosas e morosas [26]. Contudo, a superfície destes eléctrodos sólidos, tende a ficar bloqueada, com a utilização em análises de amostras naturais, devido à adsorção irreversível de espécies electroactivas e outras espécies químicas presentes no meio, conduzindo a um decréscimo na resposta e dificuldades de análises em amostras sem tratamento. Assim, com a modificação destes eléctrodos de carbono vítreo consegue-se a minimização destes factores adversos, melhorando o desempenho do material de eléctrodo [33].

1.2.3 - Eléctrodos de filme de carbono

Os eléctrodos de filme de carbono representam uma alternativa bastante promissora, à utilização de filmes de mercúrio, pelo que vários tipos destes eléctrodos têm sido investigados com o objectivo da sua utilização em electroanálise [32].

Eléctrodos de filme de carbono fabricados a partir de resistências eléctricas de filme de carbono foram recentemente investigados e caracterizados electroquimicamente e a sua aplicação em análise de metais vestigiais através de voltametria de redissolução comprovada. Eles apresentam uma gama de potenciais maior do que outras formas para eléctrodos de carbono, principalmente após pré-tratamento da superfície. Outras vantagens destes eléctrodos são a sua robustez física e facilidade de preparação. Foi demonstrado que estes eléctrodos podem ser utilizados como sensores de curto prazo ou descartáveis, para medições de metais de níveis vestigiais, como sensores de ascorbato, para caracterização com revestimentos mediadores e como suporte para biosensores enzimáticos [34].

Estes eléctrodos podem ser preparados por pirólise de um precursor orgânico sendo o limite de potenciais positivos similar a outros eléctrodos de carbono. A sua preparação deve ser conduzida de forma a serem suficientemente finos para que sejam opticamente transparentes [32].

No que diz respeito a estes eléctrodos de filme de carbono, como não podem ser polidos mecanicamente, para se obter uma superfície limpa e reproduzível, recorre-se a pré-tratamentos electroquímicos. O pré-tratamento electroquímico consiste na aplicação de potenciais positivos e/ou negativos ao eléctrodo de trabalho ou no varrimento do potencial entre um intervalo de potenciais escolhido [32]. A utilização de um pré-tratamento electroquímico em eléctrodos de carbono aumenta a actividade da superfície dos eléctrodos, por introdução ou alteração dos grupos funcionais da superfície, sendo esses grupos funcionais possíveis mediadores de electrões entre os eléctrodos e as espécies electroactivas. Os grupos quinona parecem ser os mediadores no caso dos eléctrodos de carbono. O pré-tratamento é utilizado para obter superfícies modificadas que apresentam maior estabilidade e menor sobretensão [33].

1.3 - Eléctrodos modificados

O envenenamento da superfície do eléctrodo tem sido uma grande limitação ao uso generalizado da monitorização electroquímica. À parte da regeneração da superfície por

limpeza ou polimento, a qual é demorada, e para evitar a sua realização se possível, há três formas principais para evitar esse envenenamento e possibilitar a monitorização continua ou regular:

- A redução do tempo de contacto do analito com o eléctrodo ou do tempo durante o qual é aplicado o potencial ao qual ocorre a adsorção permitindo minimizar o tempo de reacção do eléctrodo durante o qual a substância que provoca o envenenamento do eléctrodo é adsorvida.
- Tornando a superfície do eléctrodo exposta à solução incompatível com a adsorção através da sua modificação ou revestimento com uma membrana ou filme específico.
- Utilizando eléctrodos descartáveis, os quais são utilizados por um curto período de tempo, durante o qual os problemas relativos a adsorção são desprezáveis [35].

Com respeito à segunda estratégia, o objectivo desta modificação é pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eléctrodo/solução, alterando a reactividade e selectividade do eléctrodo (sensor) base, permitindo o desenvolvimento de eléctrodos com vista a diversas aplicações. No caso de eléctrodos utilizados em voltametria de redissolução, a modificação dos eléctrodos com polímeros tem sido utilizada para reduzir fenómenos de adsorção, por exclusão selectiva das espécies interferentes e por protecção da superfície do eléctrodo [36]. O revestimento polimérico pode também permitir alcançar efeitos electrocatalíticos com uma consequente pré-concentração do analito no interior do filme, um benefício extremamente importante quando se pretendem detectar analitos em concentrações da ordem dos nanomolar.

As modificações de superfície do eléctrodo uma vez que são específicas a uma determinada espécie ou espécies em solução promovem um alto grau de selectividade, possibilitando o desenvolvimento de sensores de fácil manipulação e construção, baixo custo comparativamente a outras técnicas mais dispendiosas, possível miniaturização e detecção rápida [35].

A modificação de um eléctrodo, depende do material de eléctrodo, devendo este apresentar características electroquímicas apropriadas e ser adequado para o método de imobilização pretendido. Os eléctrodos modificados devem ter boa estabilidade mecânica e química, apresentarem correntes de fundo baixas e serem de fácil preparação com uniformidade de um eléctrodo para outro.

Num eléctrodo modificado a superfície do eléctrodo é propositadamente alterada por adsorção, por recobrimento físico, ou pela ligação de espécies específicas, pretendendo-se com este método bloquear o acesso directo ao eléctrodo, inibindo alguns processos de eléctrodo e promovendo outros [25].

A modificação na superfície do eléctrodo pode ser efectuada pela imobilização de grupos funcionais, incorporação de catalisadores inorgânicos e biológicos, deposição de filmes poliméricos, modificação com sílica e deposição de membranas biológicas. Em casos específicos, pode ser feita a modificação do interior e não da superfície do eléctrodo, como no caso dos eléctrodos de pasta de carbono, sendo o modificador misturado directamente com a pasta de carbono, ao ser elaborado o eléctrodo [25].

1.3.1 - Eléctrodos modificados com bismuto

Em 2000, um novo tipo de eléctrodos foi proposto por Wang e a sua equipa [12], tendo sido demonstrado que os eléctrodos de filme de bismuto, em diversos tipos de substrato de carbono, tais como carbono vítreo, fibras de carbono, pasta de carbono, filme de carbono, carbono impresso, nanotubos de carbono [14], têm um bom desempenho em técnicas voltamétricas, favoravelmente comparáveis com as obtidas com os eléctrodos de mercúrio [37].

O bismuto é conhecido como um elemento “amigo do ambiente”, o qual é muito utilizado quer em medicina, cosmética, quer em indústria farmacêutica, e não havendo até agora evidência de ser um elemento cancerígeno ou mutagénico. Assim sendo, parece ser um material ideal para ser utilizado em técnicas analíticas de rotina, com segurança [38].

A propriedade do bismuto em formar “ligas” com metais pesados, tais como zinco, chumbo, cádmio, índio e tálio, a qual é análoga à formação de amálgamas desses metais com o mercúrio, é uma das vantagens da utilização destes eléctrodos em técnicas voltamétricas [14]. Essas “ligas” poderão ser binárias ou multicomponentes (com temperatura de fusão baixa) e com numerosos metais pesados, tais como os mencionados anteriormente [15]. Esta propriedade permite que os eléctrodos de filme de bismuto sejam utilizados para a determinação de metais a nível vestigial por voltametria de redissolução anódica (*ASV-Anodic stripping voltammetry*), possibilitando o desenvolvimento de sensores descartáveis para a monitorização de metais pesados em amostras ambientais [38].

Os eléctrodos de filme de bismuto abrangem uma gama ampla de potenciais negativos, aproximadamente até -1,25 V para um pH de 4,5 versus Ag/AgCl e uma região de potenciais

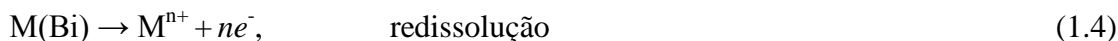
positivos um pouco limitada devido à oxidação do bismuto. Esta janela de potencial, de cerca de 1,0V, permite a obtenção de quatro a cinco picos de redissolução não sobrepostos. Ou seja, isso significa que estes eléctrodos podem ser aplicados para a medição em simultâneo de elementos electrodepositados que tenham potenciais padrão mais negativos que o bismuto, tais como o zinco, gálio, cádmio e chumbo [15].

Outras propriedades atractivas dos eléctrodos de filme de bismuto, incluem a sua simples preparação, alta sensibilidade, obtenção de sinais bem definidos e simétricos e excelente resolução dos picos vizinhos nos voltamogramas. O método de preparação para a modificação do eléctrodo substrato com o bismuto é essencial para obter um desempenho satisfatório do eléctrodo. Esta modificação pode ser feita através de três métodos [14,16]:

➤ *Ex situ*, esta preparação envolve a formação do filme de bismuto no eléctrodo, numa solução contendo iões Bi(III), antes de este ser colocado na solução amostra para análise. É recomendável a realização em meio ácido, pois os iões Bi(III) são facilmente hidrolisados a valores de pH mais elevados. A concentração destes iões pode ir desde 5 a 200 mg/L, com um potencial de deposição entre -0,5 V e -1,2 V, tempo de deposição de 1 a 8 min. e sob condições de convecção forçada (rotação do eléctrodo ou agitação). A deposição do bismuto ocorre segundo a seguinte reacção:



Após a formação do filme de bismuto, o eléctrodo é imerso na solução a analisar onde ocorre um passo de pré-concentração e posterior redissolução, utilizando a técnica de voltametria de redissolução anódica, sendo as reacções químicas envolvidas as seguintes,



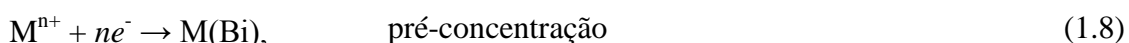
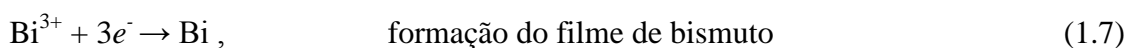
onde M^{n+} , é o metal a detectar e $\text{M}(\text{Bi})$ a “liga” formada entre o bismuto e o metal.

O Bi(III) também demonstrou ter propriedades adsortivas o que permite a sua aplicação em voltametria de redissolução adsortiva.



Onde $A_{(s)}$ e $A_{(ads)}$ são respectivamente as espécies dissolvidas na solução e adsorvidas no eléctrodo (para a determinação de metais vestigiais por voltametria de redissolução adsortiva, os cationes metálicos são primeiro complexados com um ligando adequando que possua propriedades adsortivas).

➤ *In situ*, os iões de Bi(III) são adicionados directamente na solução a analisar, normalmente numa concentração de 400 a 1000 µg/L, e o filme de bismuto é depositado na superfície do eléctrodo durante a análise. O potencial aplicado e o tempo de deposição são dependentes das condições necessárias à determinação do analito e as seguintes reacções ocorrem simultaneamente, por aplicação de um potencial constante e em regime de convecção forçada:



A concentração de iões Bi(III) deverá ser superior à da espécie a determinar, cerca de 10 vezes, por forma a evitar efeitos de saturação no eléctrodo. Também com esta preparação *in situ* há certas limitações quanto ao valor de pH da solução amostra, uma vez que os iões Bi(III) são muito susceptíveis de sofrer hidrólise em meios neutros ou alcalinos, formando a espécie Bi(OH)_3 , logo é conveniente trabalhar com soluções de carácter ácido. A deposição do filme de bismuto *in situ* simplifica e encurta o tempo experimental.

➤ Utilização de um precursor de bismuto, é o terceiro método para a preparação dos eléctrodos modificados com bismuto, ou seja, utilizando um composto de Bi(III), tal como Bi_2O_3 , a um potencial de cerca de -1,0 V, este reduz-se a bismuto metálico que vai formar um depósito na superfície do eléctrodo. Este método é essencialmente utilizado em eléctrodos de pasta de carbono, onde o precursor pode ser incorporado directamente no eléctrodo ao ser misturado com a pasta de carbono. Estes sensores modificados são de fácil preparação e simplificam a experiência uma vez que o filme de bismuto é gerado *in situ* sem necessidade de utilizar sais de bismuto.

Apesar da formação de filmes de Bi *ex situ* ser mais versátil que a *in situ*, por permitir que os processos de deposição do filme e análise dos analitos sejam controlados individualmente, é um método mais complicado e moroso.

1.4 - Técnicas voltamétricas

A célula electroquímica é constituída por três eléctrodos: o eléctrodo de trabalho onde ocorre a reacção electroquímica cujo potencial é controlado através de um eléctrodo de referência com a ajuda de um potencióstato e um eléctrodo auxiliar por onde flui a corrente da célula electroquímica com o eléctrodo de trabalho através do electrólito de suporte. O eléctrodo de referência utilizado numa experiencia electroquímica deve possuir uma impedância elevada para que por ele não passe corrente mantendo o seu potencial constante. Os eléctrodos estão ligados no interior da célula electroquímica através do transporte iónico efectuado pelo electrólito de suporte e no exterior através de fios condutores, para que seja possível o transporte de carga.

A voltametria consiste na medição da corrente que flui através do eléctrodo de trabalho em função de um potencial aplicado. A aplicação deste potencial ao eléctrodo de trabalho origina duas fracções de corrente: uma directamente relacionada com a transferência de carga, corrente faradaica, I_F , e outra necessária para organizar as moléculas e os iões presentes na dupla camada do eléctrodo de trabalho, a corrente capacitiva, I_C . A corrente total registada é:

$$I_t = I_C + I_F \quad (1.9)$$

No decorrer de uma experiência voltamétrica, o potencial aplicado e a corrente medida variam com o tempo. A curva de corrente em função de potencial $I = I(E)$ registada denomina-se por *voltamograma*.

As técnicas voltamétricas poderão ir desde técnicas de varrimento linear e cíclico, a técnicas de degrau e impulso, tais como impulso diferencial e de onda quadrada. Esta técnica de voltametria de onda quadrada tem sido associada a técnicas de pré-concentração ou redissolução para a determinação de vestígios de iões metálicos.

Neste trabalho, utilizou-se a voltametria de redissolução anódica de onda quadrada (SWASV- *square-wave anodic stripping voltammetry*) e também a voltametria de redissolução adsorptiva de impulso diferencial e de onda quadrada.(AdSV) que se descrevem em seguida.

1.4.1 - Voltametria de redissolução

A voltametria de redissolução é uma técnica electroquímica extremamente sensível para a determinação de espécies químicas de nível vestigial e tem sido vastamente aplicada em diversos tipos de matriz, tais como, meios naturais como a água dos rios, lagos, matrizes alimentares, biológicas e farmacêuticas. Esta sensibilidade é atribuída à combinação de um passo de pré-concentração do analito no eléctrodo de trabalho com procedimentos de medição avançados dando origem a um sinal analítico bem definido [25, 28].

Esta técnica tem como principais vantagens, ser uma técnica simples, obter-se baixos limites de detecção ($\sim 10^{-10}$ - 10^{-11} M), capacidade de análise e de especiação de multi-elementos e possibilidade de medições *in situ*. Quatro a seis metais podem ser medidos simultaneamente, em várias matrizes, a níveis de concentração da ordem dos nanomolar, utilizando-se instrumentação de relativo baixo custo. Os iões dos metais pesados na solução amostra podem ser identificados e quantificados em apenas alguns minutos, para concentrações na ordem dos $\mu\text{g/L}$, havendo a formação de picos bem definidos, com baixo ruído, com tempos de deposição baixos e conseguindo-se limites de detecção de, por exemplo, 0,3 ppb em chumbo [12,16].

A voltametria de redissolução baseia-se em dois passos:

- ✓ Pré-concentração, por deposição ou adsorção das espécies no eléctrodo durante um período de tempo, ocorrendo sob controlo de potencial ou em circuito aberto.
- ✓ Redissolução, o material depositado é redissolvido na solução através de uma técnica de varrimento de potencial, registando-se um pico de corrente que é proporcional à concentração da espécie. Em alguns casos é necessário realizar uma etapa intermédia em que se efectua uma mudança para um meio electrolítico inerte após o passo de pré-concentração.

As técnicas mais comuns de voltametria de redissolução são a voltametria de redissolução anódica, voltametria de redissolução catódica e voltametria de redissolução adsortiva.

A escolha apropriada do eléctrodo de trabalho é crucial para o sucesso desta técnica, devendo este oferecer uma pré-concentração eficaz, uma reacção redox favorável do metal a determinar, uma superfície reprodutível e regenerável e uma baixa corrente de fundo sobre uma ampla gama de potenciais [15].

1.4.2 - Voltametria de redissolução anódica

A voltametria de redissolução anódica é a técnica mais utilizada dentro das técnicas de análise de redissolução para a determinação de catiões em solução, nomeadamente catiões de metais pesados. Neste caso, os metais são pré-concentrados por electrodeposição no eléctrodo de trabalho. A pré-concentração envolve um processo catódico durante um determinado tempo por aplicação de um potencial conveniente, Figura 1.1. O potencial de deposição é normalmente 0,3 V a 0,5 V mais negativo que o potencial padrão da espécie a ser determinada que mais dificilmente é reduzida. Os iões metálicos alcançam o eléctrodo de trabalho, por difusão ou convecção, onde são reduzidos ao estado de oxidação zero e concentrados como amálgamas no caso do eléctrodo de trabalho ser um eléctrodo de mercúrio (gotejante ou de filme de mercúrio) ou uma camada adsorvida quando o eléctrodo de trabalho é sólido [15]:



Esta etapa de pré-concentração é normalmente realizada em regime de convecção forçada, por rotação do eléctrodo ou por agitação da solução. O tempo de deposição é seleccionado de acordo com a concentração da espécie em solução e pode ir desde 0,5 minutos para níveis de concentração da ordem dos 10^{-7} M até cerca de 20 minutos para concentrações de 10^{-10} M.

No final da etapa de pré-concentração, o regime de corrente forçada é interrompido, aguardando-se 10 a 15 s, tempo de equilíbrio, onde são estabelecidas concentrações uniformes e eliminadas as correntes de convecção. Após esse período de tempo, aplica-se um varrimento de potencial suficientemente positivo para que as espécies depositadas no eléctrodo sejam reoxidadas e redissolvidas na solução, ordenadamente segundo o potencial padrão de cada metal, Figura 1.1.



O varrimento de potencial pode ser feito, durante esta etapa de redissolução, de várias formas, tais como varrimento de potencial linear, impulso de potencial, onda quadrada, degrau de potencial. Um destes perfis de potencial, frequentemente utilizado aliado á técnica de voltametria de redissolução, é o de onda quadrada, pelo que a técnica se denomina de voltametria de redissolução anódica de onda quadrada [25].

A voltametria de onda quadrada combina uma onda quadrada de impulso, ΔE_p , de larga amplitude, com uma escala de potencial com degraus de amplitude ΔE_s . O resultado é

uma corrente que pode ser obtida a elevadas velocidades de varrimento. Devido à construção da onda, durante cada ciclo de frequência f um impulso de potencial positivo é aplicado ao eléctrodo durante a primeira metade do ciclo, seguindo-se a aplicação de um impulso de potencial negativo na segunda metade. A amostragem da corrente é efectuada imediatamente

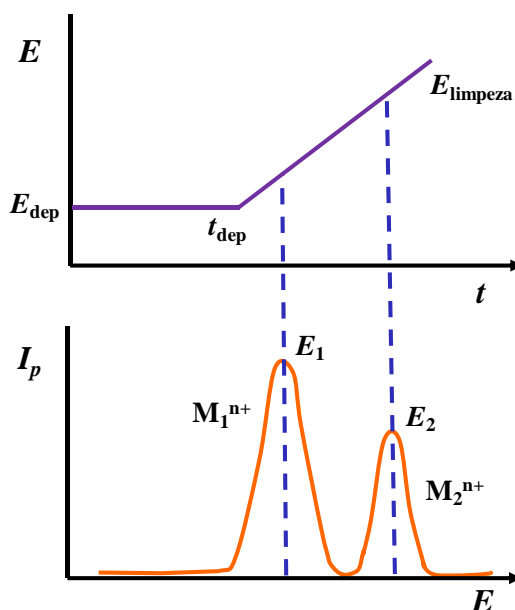


Figura 1.1 - Gráfico função do potencial aplicado com o tempo em voltametria de redissolução anódica e voltamograma de redissolução resultante.

antes do final de ambos os impulsos, positivo e negativo, em cada ciclo. A corrente total, ΔI , corresponde à diferença entre essas correntes.

Na voltametria de redissolução anódica de onda quadrada, o sinal obtido no voltamograma relaciona o gradiente de concentração do metal com o tempo, no eléctrodo durante o varrimento de potencial. Assim a resposta registada da intensidade de corrente em função do potencial, I vs E , permite qualificar e quantificar os iões metálicos presentes em solução, uma vez que a cada ião corresponde um dado potencial, bem definido, e a intensidade da corrente de pico está relacionada com a concentração de cada espécie em solução [15,39].

A grande sensibilidade desta técnica está relacionada com a pré-concentração dos iões mas também com as técnicas de varrimento de potencial utilizadas na etapa de redissolução. A técnica de onda quadrada é uma técnica bastante rápida em que as interferências devido à redução do oxigénio são diminuídas, não sendo necessário removê-lo da solução o que implica menor tempo dispendido [39,40].

O tipo de interferências mais comuns à voltametria de redissolução é a sobreposição de picos causada pela similaridade dos potenciais de oxidação de alguns metais, tais como o Pb, Cd, Sn ou Bi e Cu, a presença de compostos orgânicos activos que são adsorvidos na superfície do eléctrodo e inibem a deposição dos metais e a formação de compostos intermetálicos, *p.e.* Cu-Zn, os quais afectam o tamanho e posição do pico. O conhecimento destas interferências permite desenvolver materiais de eléctrodo adequados de forma a minimiza-los e a tornar os eléctrodos de trabalho mais selectivos [39].

1.4.3 - Voltametria de redissolução adsortiva

A capacidade de análise e campo de acção da voltametria de redissolução têm vindo a crescer durante as últimas duas décadas devido à introdução de técnicas de redissolução adsortiva. A utilização de acumulação adsortiva permite a medição de metais de nível vestigial que não podem ser facilmente depositados, tais como Cr, Al, Co, Fe, Ti, V, Mo. Na voltametria adsortiva, no passo de pré-concentração ocorre a adsorção da espécie electroactiva na superfície do eléctrodo. No caso de metais ocorre através de complexos que esses iões formam com um ligando adequado, seguido de uma acumulação interfacial do complexo numa gota de mercúrio ou eléctrodo de filme. A maioria dos procedimentos envolve a redução do metal no complexo adsorvido durante um varrimento de potencial no sentido negativo utilizando métodos de varrimento lineares ou de impulso [41]. Nalguns casos é possível explorar a redução do ligando no complexo. A quantificação de metais de níveis extremamente baixos (10^{-10} M) pode ser realizada em tempos de adsorção curtos (3 a 5 min.). Até mesmo concentrações menores, abaixo do nível de 10^{-12} M podem ser alcançadas, combinando a redissolução adsortiva com efeitos catalíticos. Estes processos de voltametria de redissolução adsortiva catalítica normalmente envolvem um ciclo catalítico na presença de um oxidante químico, tal como bromato, nitrito ou peróxido de hidrogénio. Poderão ser considerados vários tipos de sistemas catalíticos, dependendo do mecanismo da reacção. Os notáveis baixos limites de detecção alcançados com tais operações são atribuídos ao efeito da amplificação da corrente dupla (associado com os processos de adsorção e catalítico) [42].

A resposta da redissolução adsortiva (das espécies presentes na superfície) está directamente relacionada com a sua concentração na superfície, através da isotérmica de adsorção, geralmente a de Langmuir, fazendo a relação entre a concentração da espécie adsorvida na superfície e no interior da solução:

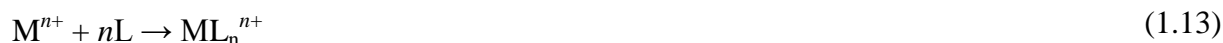
$$\Gamma = \Gamma_m \left(\frac{BC}{1+BC} \right) \quad (1.12)$$

onde Γ_m é a concentração na superfície correspondendo a uma monocamada adsorvida e B é o coeficiente de adsorção. Esta isotérmica supõe que não há interacção entre as espécies adsorvidas, que a superfície é plana e que, eventualmente ocorre saturação da superfície [28,41].

Como resultado, as curvas de calibração evidenciam uma curva linear no início, seguido de uma curvatura e estabilização para altas concentrações. A resposta é dependente de um grande número de variáveis que afectam a extensão da adsorção, incluindo o electrólito utilizado, material de eléctrodo, pH, potencial e tempo de acumulação, concentração do ligando. A adsorção de espécies não electroactivas pode inibir a reacção de eléctrodo [25].

Os parâmetros utilizados na etapa de pré-concentração são basicamente os mesmos que os referidos para a ASV, sendo apenas diferentes os processos de acumulação e de redissolução. Aqui também existe um tempo de acumulação, t_{ac} , análogo ao t_{dep} da ASV, durante o qual a espécie de interesse é adsorvida na superfície do eléctrodo, mediante regime de convecção forçada, por rotação do eléctrodo ou por agitação da solução, para que haja um transporte de massa para a superfície do eléctrodo mais eficaz, aumentando a sensibilidade.

As reacções envolvidas nesta etapa para a determinação de um metal M na presença do ligando L , formando o complexo a ser adsorvido ML_n^{n+} são:



Durante a acumulação o potencial é mantido a um valor constante, valor este que é escolhido de forma a favorecer a adsorção do complexo na superfície do eléctrodo.

Nesta etapa de pré-concentração o processo envolvido na interface eletródo-solução é a adsorção, não havendo necessidade de um tempo de repouso ou de equilíbrio, após esta etapa, como no caso da ASV, onde ocorre a deposição de metais, e difusão dos mesmos no mercúrio, caso se trate de um eléctrodo gotejante ou de filme de mercúrio. Assim, após terminar a acumulação, procede-se à etapa de redissolução, interrompendo-se o regime de convecção forçado, fazendo-se o varrimento de potencial normalmente na direcção catódica, utilizando-se a técnica voltamétrica adequada, e a reacção que ocorre pode ser representada por:



ou seja, as espécies que estavam adsorvidas no eléctrodo são redissolvidas para a solução, sendo o metal reduzido durante o varrimento ao se atingir o valor do potencial padrão [8,43].

Na voltametria de redissolução adsortiva também há a possibilidade do ligando sofrer redução ou oxidação no processo de redissolução do complexo adsorvido, se este for uma espécie eletroactiva. Assim, o seu sinal também poderá ser usado para a determinação do metal [28].

O varrimento de potencial pode ser feito, durante esta etapa de redissolução, de várias formas, tais como varrimento de potencial linear, impulso de potencial, onda quadrada, degrau de potencial. Aliado à técnica de voltametria de redissolução adsortiva, as mais referidas são as de onda quadrada ou de impulso diferencial. Como já descrevi a técnica de voltametria de onda quadrada associada à voltametria de redissolução anódica, descrevo de seguida a voltametria de impulso diferencial.

A voltametria de impulso diferencial baseia-se na aplicação de degraus de potencial. Escolhe-se um valor base de potencial, E_{base} , normalmente onde não há reacção faradaica, e aplica-se ao eléctrodo. A partir deste valor aplicam-se pequenos impulsos de crescente amplitude, sendo o aumento de amplitude sempre igual e o valor de potencial base aumentado entre os impulsos, sendo estes aumentos iguais. A corrente é medida imediatamente antes da aplicação do impulso (2) e no final do impulso (1), registando-se a diferença entre as duas correntes, ΔI [25].

Como esta técnica é uma técnica diferencial, a resposta é semelhante à primeira derivada de um voltamograma diferencial, ou seja, um pico, Figura 1.2. Antes de se efectuar uma análise tem de se escolher determinados parâmetros. Um deles é o valor da amplitude do impulso a ser aplicado. Geralmente escolhe-se um valor entre 10 e 100 mV, com valores típicos de 25 mV utilizados para sistemas com um electrão e 50 mV para sistemas com dois electrões. A amplitude de impulso afecta a corrente de pico, para um processo reversível e controlado por difusão. Aumentando-se a amplitude aumenta-se o valor da corrente, sendo então maior a sensibilidade. No entanto, um aumento da amplitude provoca um aumento da largura do pico, reduzindo a resolução. Assim a escolha da amplitude deve ser um compromisso entre o aumento da sensibilidade e a perda de resolução. Outro parâmetro importante a ser escolhido é a velocidade de varrimento. No caso do impulso diferencial o valor máximo que pode ser usado é de 10 mV/ s, sendo o valor mais utilizado o de 5 mV/s,

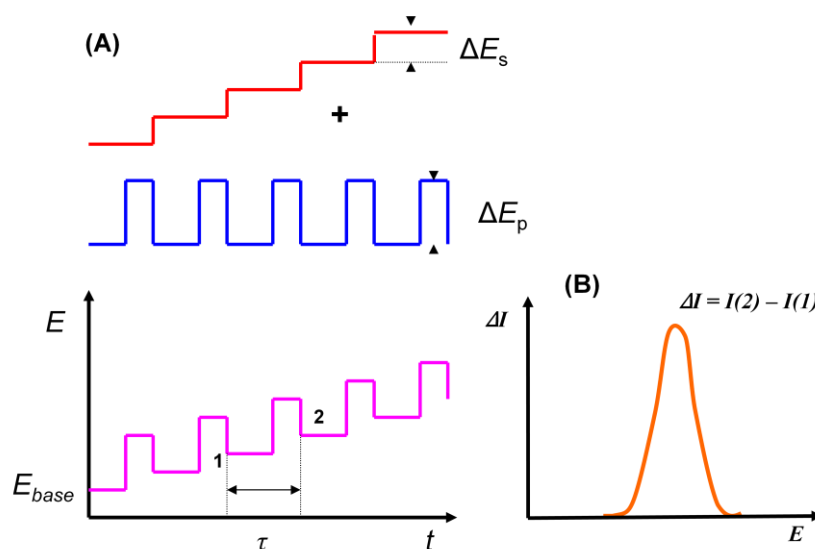


Figura 1.2 – (A) Gráfico função do potencial aplicado com o tempo em voltametria de impulso diferencial e (B) voltamograma resultante.

acima desse valor as etapas de potencial serão muito longas e poderá não haver registo da corrente em pontos importantes dos picosvolumétricos afectando as suas formas e definições ou, até mesmo, esses picos poderão não ser registados, havendo uma perda de resolução [28].

Os sinais obtidos por esta técnica fornecem uma informação qualitativa, que é o valor do potencial de pico, E_p e uma informação quantitativa, dada pela corrente de pico, I_p que se relaciona com a concentração da espécie electroactiva. Para além de haver um aumento da sensibilidade e da resolução entre dois picos de espécies com potenciais padrão próximos, permite obter informações acerca da forma química do analito, ou seja dá informação sobre o seu estado de oxidação, complexação, etc.

1.5 – Espectroscopia de impedância electroquímica

Os sistemas electroquímicos podem ser estudados com métodos baseados em medições de impedância. As aplicações mais comuns de espectroscopia de impedância electroquímica (EIS – *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) são em estudos de corrosão, de membranas, de sólidos iónicos, de electrólitos sólidos, de polímeros condutores, e da interface líquido/líquido [25]. O campo de aplicação desta técnica estende-se a vários sistemas, entre eles, eléctrodos cobertos com filmes poliméricos electrolíticos, soluções contendo líquidos imiscíveis, eléctrodos selectivos, eléctrodos cobertos com filmes finos de óxidos inorgânicos, entre outros.

Na técnica de EIS é aplicada uma pequena perturbação ao eléctrodo de trabalho e registada a sua resposta. O sinal aplicado ao eléctrodo baseia-se em corrente alternada, ac. Usualmente, a perturbação é aplicada no potencial, sendo medida a corrente resultante. No entanto, esta perturbação pode também ser da corrente aplicada ou, no caso da utilização de eléctrodos hidrodinâmicos, da velocidade de convecção [25]. O facto de a perturbação ser pequena traz vantagens para a resolução das equações matemáticas que permitem a descrição dos fenómenos envolvidos na aplicação da EIS, dado que é possível utilizar formas-limite destas equações, que são normalmente lineares. Além disso, o sistema é perturbado apenas próximo do equilíbrio, enquanto nos métodos descritos de varrimento linear, o sistema é perturbado longe do equilíbrio.

A resposta à perturbação aplicada, que é geralmente sinusoidal, pode deferir em fase e amplitude do sinal aplicado. A medição da impedância, ou seja, a quantificação da diferença de fase e de amplitude do sinal permite, analisar um processo de eléctrodo no que diz respeito às contribuições da difusão, da cinética, da dupla camada, de reacções homogéneas acopladas, entre outros [25].

A impedância, Z , é o factor de proporcionalidade entre o potencial, E e a corrente, I . As impedâncias consistem em resistências, reactâncias (derivadas de elementos capacitivos) e indutâncias [25]. Dado que a impedância é uma grandeza complexa, a sua representação pode ser feita de diversas formas.

Uma dessas formas é representação da impedância no plano complexo, plano de Argand, sendo expressa em função da sua parte real, Z' , e da sua parte imaginária, Z'' , análoga à representação de um número complexo, sendo que:

$$Z = Z' + jZ'' \quad (1.16)$$

As representações de impedância em coordenadas polares, ou seja, $\lg |Z|$ e ângulo de fase, $\theta = (\omega t - (\omega t + \varphi)) = -\varphi$, em função de $\lg f$, designadas por diagramas de Bode, são também muito usuais e têm como grande vantagem tornar mais clara a contribuição dos vários constituintes do sistema para o espectro de impedância global, enquanto os diagramas de plano complexo revelam melhor a natureza desses constituintes, ou seja, se são resistências, condensadores, ou outros elementos [25,44].

Qualquer célula electroquímica pode ser representada por um modelo eléctrico. Assim, uma interface eléctrodo/electrólito na qual ocorra uma determinada reacção electroquímica

será análoga a um circuito eléctrico formado por uma combinação de resistências e capacitâncias. As combinações usadas normalmente para reacções faradaicas consideram a existência de uma componente representando o transporte por difusão, uma componente representando a cinética e uma outra representando a capacidade da dupla camada, isto para um processo de eléctrodo simples. Uma outra estratégia consiste em escolher um modelo para o mecanismo da reacção e os parâmetros cinéticos, deduzir a expressão da impedância e comparar com a experiência.

Na representação de uma célula electroquímica em termos de um circuito eléctrico, o objectivo da técnica será medir os valores de Z' e Z'' para perturbações com várias frequências e propor um circuito equivalente mais próximo da realidade física que apresente a mesma resposta.

O circuito equivalente mais simples designado por circuito de Randles está representado na Figura 1.3, é constituído por uma resistência que corresponde à resistência da célula, R_Ω , um condensador, que representa a dupla camada eléctrica, C_{dl} , e uma impedância faradaica resultante dos processos de eléctrodo. Esta impedância faradaica é resultado de uma combinação em paralelo das impedâncias das reacções catódicas, Z_c , e anódicas, Z_a . A resistência R_Ω é o resultado das resistências do electrólito, dos cabos de ligação e dos eléctrodos [25].

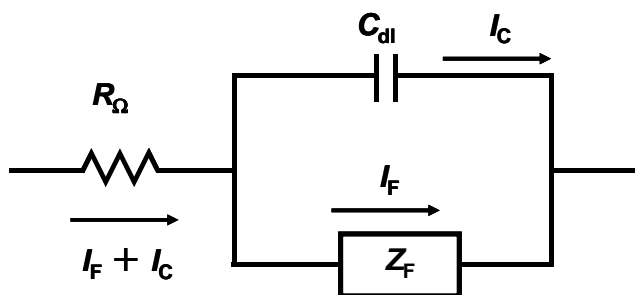


Figura 1.3 – Circuito de Randles para um processo de eléctrodo simples.

Considerando uma reacção de eléctrodo simples, os processos envolvidos são, o transporte de massa e a transferência de carga. A reacção de eléctrodo pode ser descrita através da impedância faradaica, Z_F (soma das impedâncias devidas à transferência de carga, R_{ct} , e ao transporte de massa, Z_W , designada por impedância de Warburg),

$$Z_F = R_{ct} + Z_W \quad (1.17)$$

Nesta equação, a componente R_{ct} é definida como a resistência à remoção ou adição de um electrão de uma espécie química, a potencial constante, e Z_W é a soma das impedâncias relacionadas com o transporte de massa das espécies oxidantes e redutoras. Usando transformadas de Laplace e após algum cálculo matemático, Z_W pode escrever-se como

$$Z_W = \sigma \omega^{-1/2} - j\sigma \omega^{-1/2} \quad (1.18)$$

em que σ é o coeficiente de Warburg.

Quando uma reacção é reversível $R_{ct} \rightarrow 0$, $Z_F = Z_W$, a reacção é controlada por difusão e a impedância do sistema é a de Warburg. O ângulo de fase observado é $\pi/4$ e a impedância é o menor possível para aquele valor de ω . Se $R_{ct} > 0$, o controlo é puramente cinético.

Muitos processos de eléctrodo são mais complexos dos que os discutidos em cima e a sua análise através de EIS revela-se mais complicada do que a apresentada até ao momento. Um outro factor a ter em conta está relacionado com a dependência da impedância de uma interface na sua estrutura microscópica o que no caso de um eléctrodo sólido, pode ter uma influência significativa na forma dos espectros de impedância. Nestes eléctrodos são normalmente observados desvios à idealidade, pelo que o circuito eléctrico equivalente não pode ser apenas representado por uma resistência e um condensador (capacitância da dupla camada). A impedância nestes casos passa a ser descrita por um elemento de fase constante, (*constant phase element*, CPE) que dá conta dos vários elementos RC em paralelo que seriam necessários para compreender todos os processos, e ajustar os dados de impedância destes eléctrodos. Em sistemas reais deste género, o CPE representa um condensador não ideal. Este elemento relaciona-se com a rugosidade ou porosidade do eléctrodo sólido, que para eléctrodos porosos, o parâmetro de rugosidade α pode variar entre 0,5 e próximo de 1 e para eléctrodos lisos apresentam o valor $\alpha=1$ [25].

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo descreve-se o procedimento experimental, preparação das soluções, célula electroquímica, instrumentação e metodologias de preparação e modificação dos eléctrodos de trabalho utilizados.

2.1 - Soluções utilizadas

Foram preparadas soluções padrão de 1 mM e 0,1 mM de nitrato de zinco (II), sulfato de cádmio (II), nitrato de chumbo (II), sulfato de níquel (II), sulfato de cobalto (II), nitrato de tálio (I), 2 mM nitrato de bismuto (III) em solução tampão ácido acético/acetato de sódio 0,1 M, pH 3,74. Todas as soluções foram preparadas com reagentes de qualidade analítica da Merck, Sigma-Aldrich e Riedel-de-Haën, Alemanha, e com água ultrapura de resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ obtida através de um sistema Milipore Milli-Q, da Millipore Corporation, EUA.

Foi também preparada uma solução de 1,2, ciclohexanodiona dioxima (nioxima), para ser utilizada como agente complexante para os metais, quando se utilizou a voltametria de redissolução adsortiva, cuja estrutura está representada na Figura 2.1.

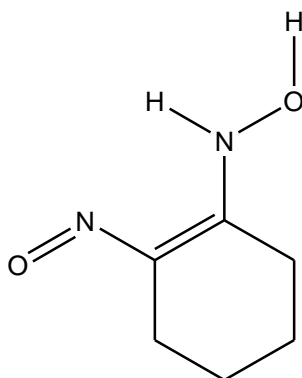


Figura 2.1 – Fórmula estrutural da nioxima.

As soluções tampão preparadas foram: tampão acetato 0,1 M, preparado com ácido acético e acetato de sódio, com valor de pH, 3,74 e tampão HEPES 30 mM/NaClO₄ 0,1 M, preparado com ácido N-[2-hidroxietil] piperazina-N'-[2-etanosulfónico] (HEPES) e perclorato de sódio a pH 7,4. Estas soluções foram utilizadas como electrólito de suporte na célula electroquímica, que se descreverá de seguida.

2.2 - Eléctrodo de trabalho

2.2.1 - Eléctrodo de carbono vítreo

Foram utilizados como eléctrodo de trabalho dois eléctrodos de carbono vítreo em forma de disco, com área geométrica de $\sim 0,28 \text{ cm}^2$ e $\sim 0,018 \text{ cm}^2$, os quais foi antes de qualquer experiência analítica lavados com água ultrapura e polidos com um spray de partículas de diamante de 1, 3 e 6 μm respectivamente, da Kemet Internacional Ltd., num papel de polimento adequado. O polimento inicia-se com o spray de partículas de maior tamanho fazendo-se fricção do eléctrodo até se obter uma superfície lisa e brilhante, sendo posteriormente utilizados os sprays de partículas menores. Após este procedimento o eléctrodo foi imerso num banho de ultrassons durante aproximadamente 3 min. e novamente lavado com água ultrapura. Procedeu-se ainda a um pré-tratamento electroquímico, utilizando para tal a técnica de voltametria cíclica, durante 10 varrimentos de potencial, a uma velocidade de varrimento de 100 mV/s entre -1,0 V e 1,0 V, para oxidar ou reduzir possíveis impurezas, que possam ainda encontrar-se na superfície do eléctrodo.

2.2.2 - Eléctrodo de filme de carbono

Os eléctrodos de filme de carbono utilizados foram preparados a partir de resistências de filme de carbono de valor nominal de $2,0 \Omega$. Estas resistências foram fabricadas a partir da deposição pirolítica de carbono em cilindros de cerâmica de 0,60 cm de comprimento e 0,15 cm de diâmetro. O filme de carbono é obtido através do precursor metano num ambiente de azoto, dentro de um forno a uma temperatura de 1100 °C. Na preparação dos eléctrodos, retirou-se a cada resistência uma das capas metálicas que têm nas extremidades procedendo-se ao isolamento da outra extremidade com uma capa plástica fixa com cola epóxida. A área exposta do eléctrodo cilíndrico assim preparado é de $0,20 \text{ cm}^2$ (Figura 2.2).

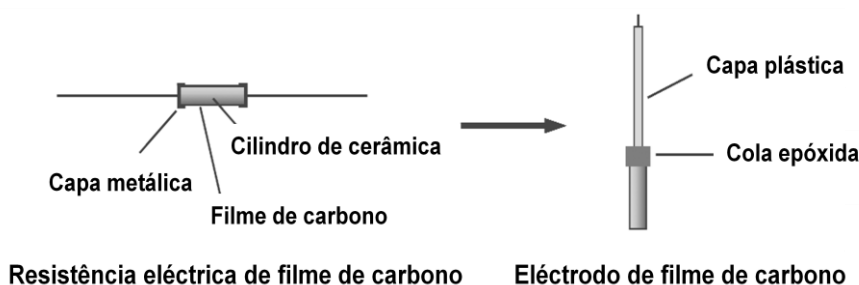


Figura 2.2 - Esquema de preparação dos eléctrodos de filme de carbono.
Adaptado da Ref. [45]

Os eléctrodos de filme de carbono foram sujeitos a um pré-tratamento electroquímico antes da primeira utilização. Esse tratamento foi efectuado através da técnica de voltametria cíclica, em tampão acetato pH 3,74, com varrimento de potencial entre +1,0 e -1,0 V vs Ag/AgCl durante 10 ciclos.

2.2.3 - Eléctrodos modificados com filme de bismuto

O filme de bismuto foi depositado nos eléctrodos de carbono vítreo e de filme de carbono por aplicação de um potencial constante. A deposição foi efectuada de duas formas diferentes: *in situ*, ou seja na mesma solução a analisar, ou *ex situ*, antes de ser colocado na solução a analisar. A deposição *in situ*, em solução tampão ácido acético/acetato de sódio 0,1 M pH 3,74, contendo 2 μM Bi(III) foi realizada através da aplicação de um potencial constante de -1,4 V durante um tempo de deposição de 120 s. No caso da deposição *ex situ*, a solução de deposição preparada em solução tampão ácido acético/acetato de sódio 0,1 M pH 3,74, continha 5 μM de Bi(III), ou seja uma concentração muito maior do que a utilizada na deposição *in situ*. Desta forma na deposição do filme de bismuto foi aplicado um potencial de -1,0 V durante um tempo de deposição de 300 s. Em ambos os processos, quer o eléctrodo de carbono vítreo quer o de filme de carbono foram condicionados a +0,5 V vs. SCE durante 30 s para re-oxidar os metais pesados que possam eventualmente estar presentes na sua superfície. Durante os passos de condicionamento e de deposição a solução foi agitada utilizando-se um agitador magnético.

2.3 - Instrumentação

2.3.1 - Aparelhagem

Utilizou-se um potenciostato $\mu\text{Autolab}$ do Tipo II da Ecochimie, Utrecht, Holanda controlado pelo software GPES (General Purpose Electrochemical System) versão 4.9 para as experiências de voltametria cíclica, de redissolução anódica de onda quadrada, de redissolução adsortiva de onda quadrada e de impulso diferencial.

As medidas de espectroscopia de impedância electroquímica foram realizadas utilizando um analisador de frequências Solartron 1250 acoplado a uma interface electroquímica Solartron 1286 da Solartron Analytical, Inglaterra. O controlo dos parâmetros, a aquisição e o tratamento dos dados obtidos foram efectuados por intermédio do software ZPlot 2.4 (Scribner Associates, EUA).

Os espectros de impedância foram obtidos através de uma perturbação no potencial sinusoidal de intensidade nominal 10 mV sobreposto a um potencial aplicado fixo num intervalo de frequências entre 65,5 kHz e 1 Hz. Os ajustes dos espectros de EIS a circuitos eléctricos equivalentes foram efectuados através do programa ZView 2.9 (Scribner Associates, EUA).

As medidas de pH foram realizadas utilizando um medidor de pH da Crison, Barcelona, Espanha, modelo micropH 2001. Todas as medidas experimentais foram efectuadas à temperatura ambiente de 25 ± 1 °C.

2.3.2 - Célula electroquímica

Os ensaios electroquímicos foram efectuados numa célula electroquímica, formada por um copo volumétrico de 15 mL, contendo três eléctrodos, tal como sugere a Figura 2.3. Como eléctrodo de referência é utilizado um eléctrodo de calomelanos saturado (SCE) e em alguns ensaios optou-se por um eléctrodo de prata/cloreto de prata, Ag/AgCl, um eléctrodo de platina como auxiliar, e um eléctrodo de trabalho. Como eléctrodo de trabalho utilizou-se um eléctrodo de carbono vítreo e noutros casos um eléctrodo de filme de carbono, descritos anteriormente.

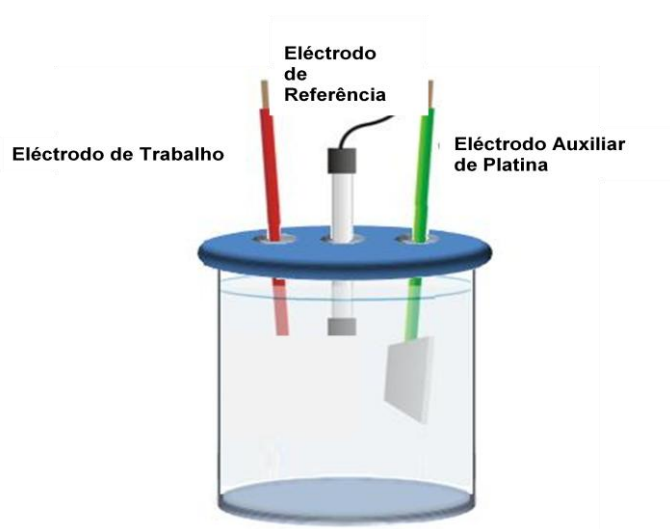


Figura. 2.3 - Representação esquemática da célula electroquímica.

Os eléctrodos são ligados ao potenciostato, através de fios condutores, sendo aplicada uma diferença de potencial entre o eléctrodo de trabalho e o eléctrodo de referência, passando assim corrente entre o eléctrodo de trabalho e o auxiliar.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos para a determinação de metais pesados através das técnicas de voltametria de redissolução anódica de onda quadrada, SWASV, e voltametria de redissolução adsortiva de onda quadrada, SWAdSV e também de impulso diferencial, DPAdSV, e obtenção da curva de calibração para cada metal utilizando como eléctrodo de trabalho, um eléctrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto e noutras situações um eléctrodo de filme de carbono modificado com filme de bismuto. Fez-se também a determinação em simultâneo de vários iões metálicos, utilizando o eléctrodo de carbono vítreo e o eléctrodo de filme de carbono, ambos modificados com filme de bismuto. Apresentam-se os resultados obtidos para a determinação de vestígios de metais pesados numa amostra natural, de água da rede pública e numa amostra de sumo de frutas comercial.

3.1 - Determinação de iões metálicos em eléctrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto

3.1.1- Voltametria de redissolução anódica de onda quadrada

Através da técnica electroquímica SWASV e utilizando o eléctrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto, fez-se a determinação dos iões Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Tl(I) em separado e em simultâneo, construindo-se as respectivas curvas de calibração. Também se efectuou a determinação destes iões metálicos conjuntamente com o Ni(II). O bismuto foi depositado *in situ* a potencial constante de -1,4 V vs SCE e ao mesmo potencial quando se utilizou o eléctrodo de referência de Ag/AgCl, ou seja, conjuntamente com a deposição do(s) ião(iões) metálico(s), com agitação magnética durante 120 s, seguido de um tempo de equilíbrio, sem agitação de 15 s. Os voltamogramas foram obtidos através do varrimento de potencial entre -1,4 V e 0,0 V com aplicação de uma onda quadrada.

3.1.1.1 - Determinação de Zn(II)

Os voltamogramas obtidos para sucessivos aumentos de concentrações de Zn(II) estão resumidos na Figura 3.1.

O eléctrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto apresenta um pico de redissolução bem definido para o Zn(II), embora um pouco distorcido, sendo o potencial de pico de $\sim -1,00$ V vs. SCE. A linha de base é inclinada, e resulta da evolução do hidrogénio,

que faz aumentar a contribuição de fundo perto do pico do Zn(II), contrariamente ao que seria de esperar a este potencial. Este comportamento já tinha sido observado em eléctrodos de carbono vítreo modificados com filme de bismuto por Kefala et al [40]. Verifica-se que o pico é destorcido para valores mais altos de concentração, devido a uma velocidade de varrimento efectiva alta.

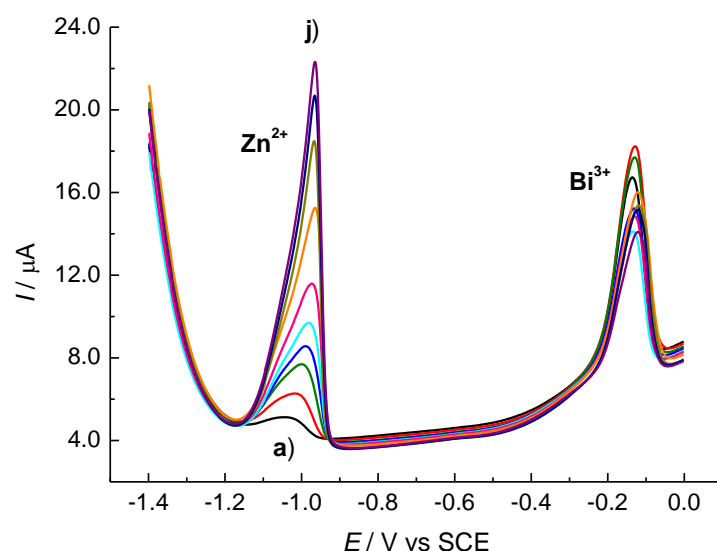


Figura.3.1- Voltamogramas de SWASV com 2 μM Bi(III), em tampão acetato 0,1 M pH 3,74 com eléctrodo de carbono vítreo modificado com um filme de bismuto produzido *in situ*, para $[\text{Zn}^{2+}]$ de: a) 0,5 a j) 5 μM ., com incrementos de 0,5 μM ; $t_{\text{dep}}=120$ s a $E_{\text{dep}}=-1,4$ V vs. SCE, $f=25$ Hz, $\Delta E=2$ mV, amplitude 25 mV, tempo de equilíbrio 15 s.

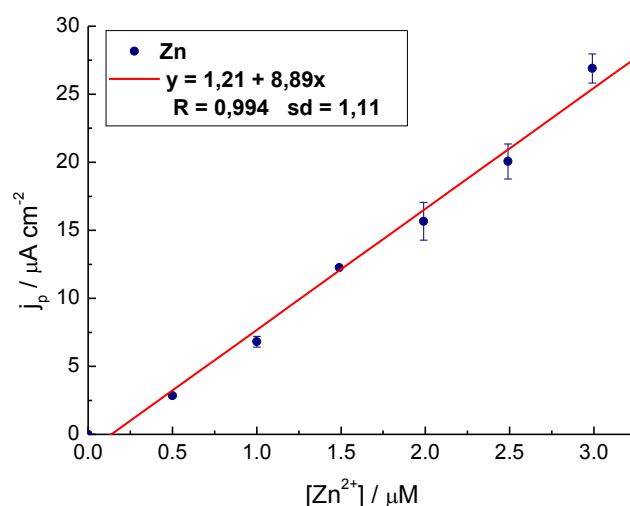


Fig.3.2- Curva de calibração, I em função de c , respectiva equação, coeficiente de correlação e desvio padrão para o Zn(II).

Tabela 3.1 - Parâmetros da curva de calibração para o ião Zn(II) da Figura.3.2

	Limite de detecção (μM)	Sensibilidade ($\mu\text{A cm}^{-2} \mu\text{M}^{-1}$)	Intervalo de linearidade (μM)
Zn^{2+}	0,374	$8,89 \pm 0,01$	0,1 – 3,0

Verifica-se que a densidade de corrente de pico aumenta proporcionalmente com a concentração do metal, obtendo-se uma boa curva de calibração para valores baixos de concentração, num intervalo de linearidade de 3 μM , com um coeficiente de correlação de 0,994, indicado na Figura 3.2. Analisando a Tabela 3.1., obtida a partir da curva de calibração verifica-se um limite de detecção 0,38 μM , e uma sensibilidade de 9 $\mu\text{A cm}^{-2} \mu\text{M}^{-1}$.

3.1.1.2 - Determinação de Cd(II)

Na determinação de Cd(II) obtiveram-se os voltamogramas mostrados na Figura 3.3. Analisando os voltamogramas verificou-se que há uma boa resposta do eléctrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto ao cádmio, tendo-se obtido sinais de redissolução bem definidos e simétricos, com uma linha de base plana, a um potencial de $\sim -0,75$ V vs SCE, mesmo a concentrações mais elevadas do ião metálico, não havendo praticamente desvio no potencial de pico.

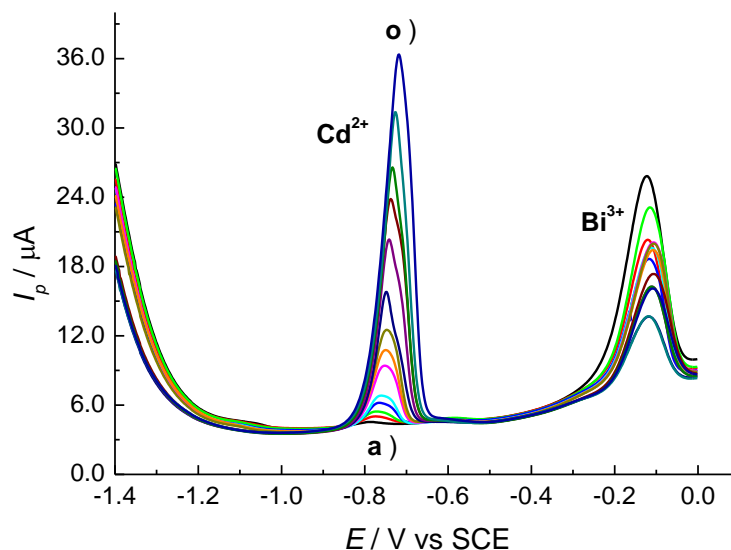


Figura.3.3- Voltamogramas de SWASV com 2 μM Bi(III), em tampão acetato 0,1 M pH 3,74 com eléctrodo de carbono vítreo modificado com um filme de bismuto produzido *in situ*, para $[\text{Cd}^{2+}]$ de: a) 5 a o) 550 nM; $t_{\text{dep}}=120$ s a $E_{\text{dep}} = -1,4$ V vs. SCE, $f = 25$ Hz, $\Delta E = 2$ mV, amplitude 25 mV, tempo de equilíbrio 15 s.

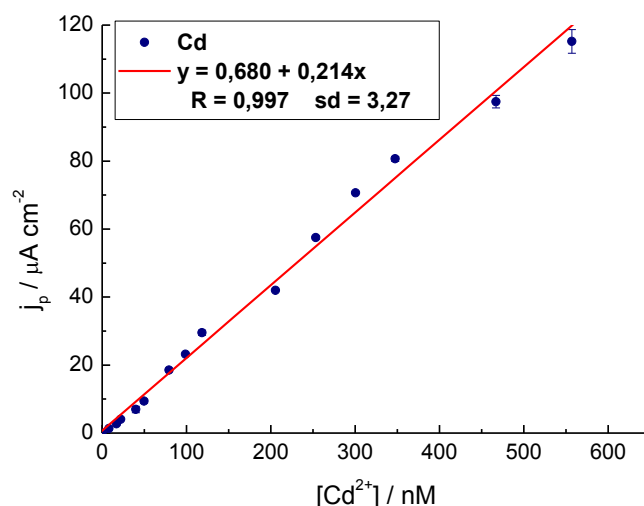


Figura.3.4- Curva de calibração, I em função de c , respectiva equação, coeficiente de correlação e desvio padrão para o Cd(II)

Tabela 3.2 - Parâmetros da curva de calibração para o ião Cd(II) da Figura.3.4

	Limite de detecção (nM)	Sensibilidade ($\mu\text{A cm}^{-2}\text{nM}^{-1}$)	Intervalo de linearidade (nM)
Cd²⁺	4,58	$0,214 \pm 0,001$	5 - 550

Verifica-se que há um decréscimo da intensidade do pico do bismuto, indicando uma possível competição entre o bismuto e o cádmio na deposição na superfície do eléctrodo.

A densidade de corrente de pico é proporcional à concentração do Cd(II), construindo-se uma curva de calibração com um grande intervalo de linearidade, como indicado na Tabela 3.2, e a partir dos parâmetros da curva calculou-se o limite de detecção, que tem um valor de 4,58 nM, muito inferior ao conseguido na determinação de Zn(II) (veja-se Tabela 3.1) e uma sensibilidade de $0,21 \mu\text{A cm}^{-2} \text{nM}^{-1}$. O valor do limite de detecção está próximo do valor referenciado por Stozhko *et al* [31], para a determinação do Cd(II), cujo valor foi de 2 nM, nas mesmas condições experimentais, excepto para o tempo de deposição que foi de 80 s, inferior ao utilizado.

3.1.1.3 - Determinação de Pb(II)

Os voltamogramas de redissolução obtidos para a determinação de Pb(II) foram registados nas mesmas condições experimentais que para as determinações dos metais Zn(II) e Cd(II), tendo a adição de concentrações de Pb(II) sido feita de 15 nM a 430 nM.

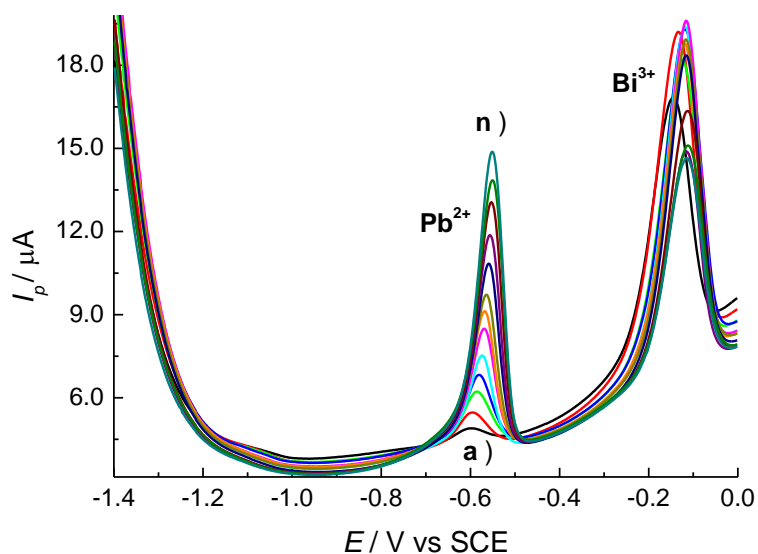


Figura.3.5- Voltamogramas de SWASV com 2 μM Bi(III), em tampão acetato 0,1 M pH 3,74 com eléctrodo de carbono vítreo modificado com um filme de bismuto produzido *in situ*, para $[\text{Pb}^{2+}]$ de: a) 15 a n) 430, com incrementos de 30 nM; $t_{\text{dep}}=120$ s a $E_{\text{dep}} = -1,4$ V vs. SCE, $f = 25$ Hz, $\Delta E = 2$ mV, amplitude 25 mV, tempo de equilíbrio 15 s.

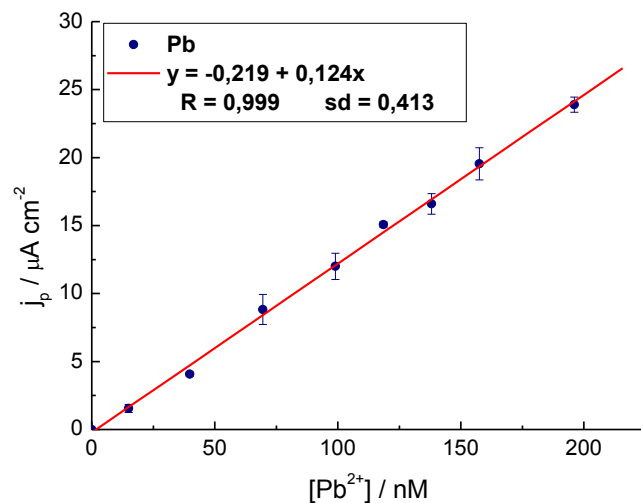


Figura.3.6- Curva de calibração, I em função de c , respectiva equação, coeficiente de correlação e desvio padrão para o Pb(II)

Tabela 3.3 - Parâmetros da curva de calibração para o ião Pb(II) da Figura.3.6

	Limite de detecção (nM)	Sensibilidade ($\mu\text{A cm}^{-2}\text{nM}^{-1}$)	Intervalo de linearidade (nM)
Pb²⁺	9,98	$0,124 \pm 0,001$	10 - 196

Na Figura 3.5 estão representados os voltamogramas de redissolução obtidos para a determinação de Pb(II). Observa-se um pico de redissolução a um potencial de -0,6 V vs SCE, bem definido e simétrico, mas desviando-se um pouco para valores menos negativos de potencial (de -0,6 V a -0,55 V vs SCE) com o aumento da concentração. Há um aumento linear da densidade do pico com a concentração, para valores mais baixos de concentração, como se pode comprovar pela observação da curva de calibração obtida para o intervalo de linearidade de 10 a 196 nM, Figura 3.6 e Tabela 3.3. A sensibilidade para a determinação de Pb(II) foi inferior à obtida para a determinação de Cd(II) e o limite de detecção foi superior. Comparando com o valor mencionado na referência [31], de 10 nM, constata-se que são idênticos.

3.1.1.4 - Determinação do Tl(I)

Antes da determinação do ião metálico Tl(I) foram efectuados estudos para optimização das condições experimentais para a técnica de voltametria de redissolução anódica de onda quadrada, de forma a conseguir-se obter baixos limites de detecção e alta sensibilidade, pois ainda não estão feitos muitos estudos sobre a influência das condições experimentais para a determinação deste ião metálico, por técnicas electroquímicas, contrariamente ao Zn(II), Cd(II) e Pb(II). Assim efectuaram-se estudos da influência do tempo de deposição, do potencial de deposição e da frequência de onda quadrada em função da corrente de pico do Tl(I), cujos resultados podem ser vistos nos seguintes gráficos.

Foram registados voltamogramas por SWASV para uma concentração de Tl(I) de 60 nM no eléctrodo de carbono vítreo com filme de bismuto depositado *in situ*, para diferentes tempos de deposição, começando com 30 s de deposição até 240 s. Os resultados obtidos para a corrente de pico em função do tempo de deposição estão representados na Figura 3.7 a). Verifica-se que o pico de redissolução do Tl(I) aumenta linearmente com o tempo de deposição até aos 150 s, para tempos de deposição superiores há um aumento menos acentuado. Para estudos posteriores foi escolhido um tempo de deposição de 120 s, pois com este tempo de deposição já se obtêm um sinal de corrente de pico suficientemente elevado para a concentração do Tl(I) em solução. Também foi estudada a influência do potencial de deposição, para valores de potencial de -0,9 V até -1,5 V. Por análise do gráfico da Figura 3.7 b), verifica-se que há um aumento do pico de redissolução do Tl(I) à medida que o potencial aumenta para valores mais negativos, alcançando o valor máximo para -1,5 V, no entanto optou-se por escolher um potencial de deposição de -1,2 V para estudos posteriores,

pois verifica-se que não há um aumento entre os valores de -1,1 V e -1,3 V, o que indica que o aumento de corrente que se verifica para potenciais mais negativos é devido ao aumento da corrente capacitiva dado pela evolução do hidrogénio.

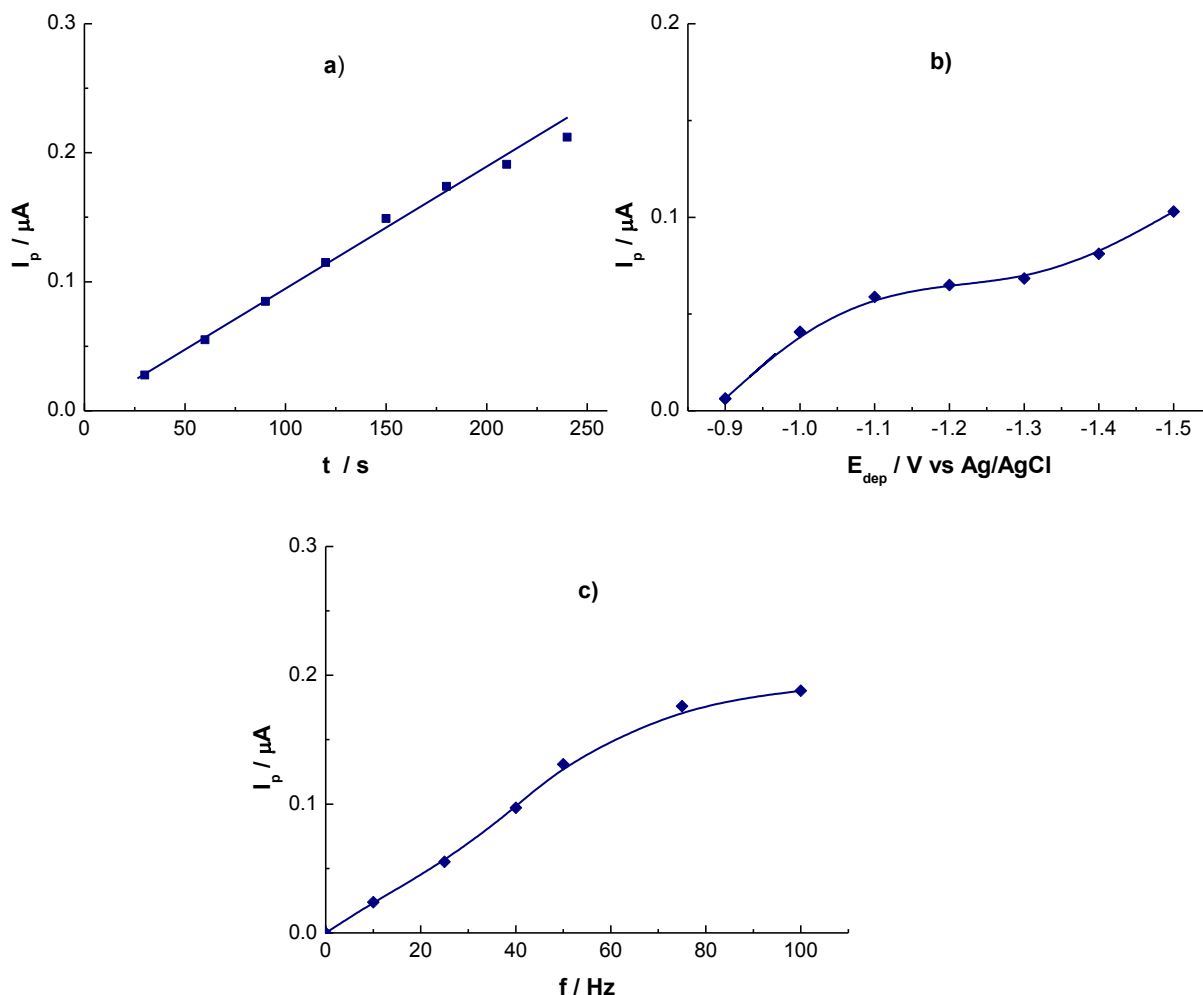


Figura.3.7 – Gráficos obtidos para o estudo a) da influência do tempo de deposição, b) potencial de deposição, c) frequência de onda quadrada em relação ao pico de redissolução do Tl(I) em solução tampão acetato 0,1 M, pH 3,74. Concentração de Tl(I) de 60 nM.

Os parâmetros utilizados na voltametria de onda quadrada também foram otimizados, de forma a se realizar análises mais rápidas e com alta sensibilidade. A variação da corrente de pico com a frequência da onda quadrada está representada na Figura 3.7 c). Há um rápido aumento da corrente de pico até ao valor de 50 Hz, após esse valor a corrente continua a crescer, mas mais lentamente, devido à influência da corrente capacitiva na corrente total medida e como resultado a sensibilidade decresce. Foi escolhido um valor de frequência de 40 Hz de forma a obter-se picos de redissolução do Tl(I) com boa definição e a velocidades de

varrimento altas. O melhor valor encontrado para o degrau de potencial foi de 2 mV e para a amplitude 25 mV uma vez que se observaram desvios à linearidade da recta obtida em função da corrente de pico para valores mais altos. Assim foram escolhidos como parâmetros para a voltametria de onda quadrada para a determinação do Tl(I) em tampão acetato 0,1 M, pH 3,74, com deposição *in situ* do filme de bismuto uma frequência de 40 Hz, degrau de potencial de 2 mV e amplitude de 25 mV.

A determinação do ião metálico Tl(I) foi efectuada nas condições optimizadas e utilizando um eléctrodo de referência de Ag/AgCl. No gráfico da Figura 3.8 estão resumidos os vários voltamogramas obtidos para os sucessivos aumentos de concentração deste metal em solução tampão acetato. Analisando os voltamogramas verificou-se que há uma boa resposta do eléctrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto ao ião tálio, tendo-se obtido sinais de redissolução bem definidos e simétricos, com uma linha de base plana, a um potencial de $\sim -0,76$ V vs Ag/AgCl, mesmo a concentrações mais elevadas do ião metálico, mas desviando-se um pouco para valores menos negativos de potencial (de $-0,76$ V a $-0,71$ V vs Ag/AgCl). Este desvio também, já tinha sido observado em análise por fluxo contínuo por Korolczuk [20] e por Jorge utilizando eléctrodos de disco rotativos [21].

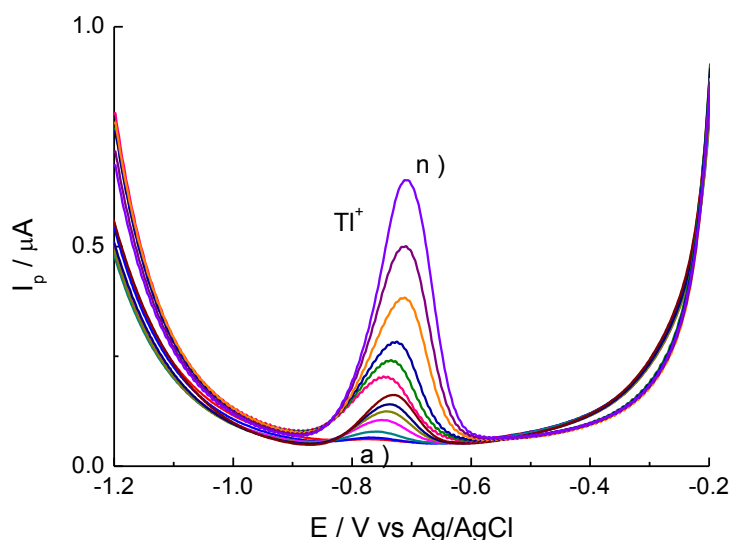


Figura.3.8- Voltamogramas de SWASV com 2 μ M Bi(III), em tampão acetato 0,1 M pH 3,74 com eléctrodo de carbono vítreo modificado com um filme de bismuto produzido *in situ*, para $[Tl^+]$ de: a) 5 nM a n) 240, com incrementos de 20 nM; $t_{dep}=120$ s a $E_{dep} = -1,2$ V vs. Ag/AgCl, $f = 25$ Hz, $\Delta E = 2$ mV, amplitude 25 mV, tempo de equilíbrio 15 s.

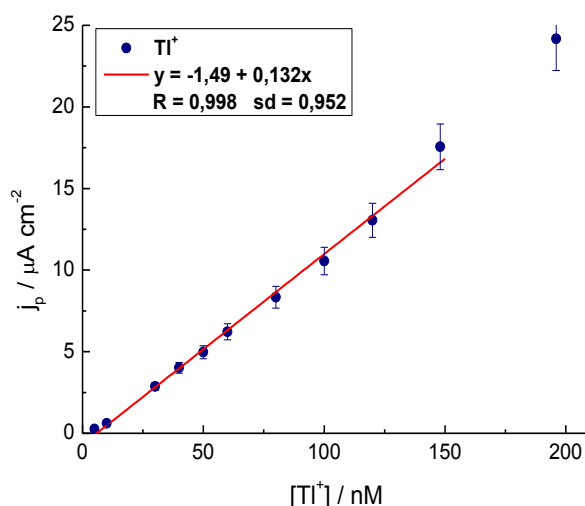


Figura.3.9- Curva de calibração, I em função de c , respectiva equação, coeficiente de correlação e desvio padrão para o Tl(I).

Tabela 3.4 - Parâmetros da curva de calibração para o ião Tl(I) da Figura.3.9

	Limite de detecção (nM)	Sensibilidade ($\mu\text{A cm}^{-2} \text{nM}^{-1}$)	Intervalo de linearidade (nM)
Tl⁺	4,33	$0,132 \pm 0,001$	5 - 150

Foi construída uma curva de calibração (ver Figura 3.9) para os valores de corrente de pico de redissolução do Tl(I) em função da sua concentração, com um intervalo de linearidade de 145 nM, para valores superiores de concentração os valores de corrente obtidos já saíam fora de linearidade, obtendo-se uma sensibilidade de $0,132 \mu\text{A cm}^{-2} \text{nM}^{-1}$ e um limite de detecção de 4,33 nM, sendo este mais baixo do que o referido para outros eléctrodos modificados com filme de bismuto [21]. O eléctrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto mostrou reprodutibilidade, permitindo alcançar uma boa sensibilidade.

3.1.1.5 - Determinação de misturas de Zn(II), Cd(II) e Pb(II)

Após a determinação dos metais Zn(II), Cd(II) e Pb(II) isoladamente, efectuou-se a determinação simultânea destes metais, nas mesmas condições experimentais, obtendo-se os voltamogramas de redissolução para aumentos sucessivos de concentração destes em solução, representados na Figura 3.10. Os picos observados para cada um dos metais são de boa resolução, bem definidos e simétricos, sem sobreposição de picos vizinhos e aumentam linearmente com a concentração destes metais em solução. Mais uma vez, verifica-se que apenas para o Zn(II) a linha de base é inclinada, explicada pela existência da evolução do

hidrogénio próximo do valor de potencial de redissolução do Zn(II), embora seja menos inclinada do que a linha observada na determinação apenas deste metal (veja-se Secção 3.1.1.1). Verifica-se também que os picos de redissolução do Zn(II) são mais largos.

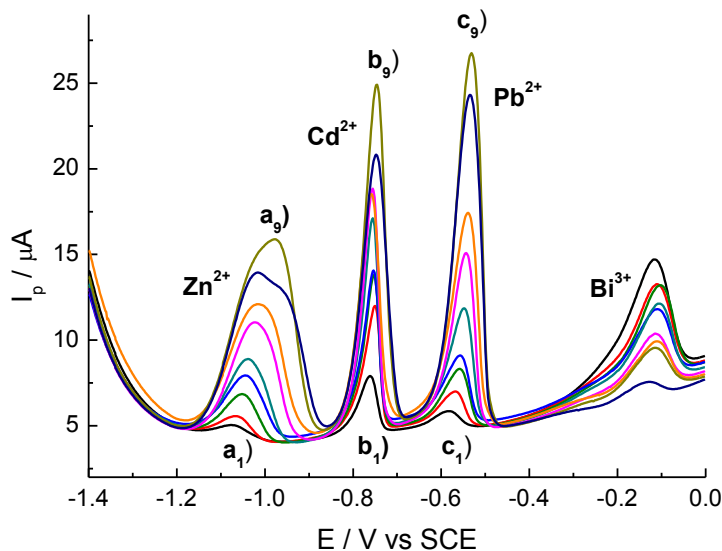


Figura.3.10- Voltamogramas de SWASV com 2 μM Bi(III), em tampão acetato 0,1 M pH 3,74 com eléctrodo de carbono vítreo modificado com um filme de bismuto produzido *in situ*, para $[\text{Zn}^{2+}]$ de a_1) 0,5 a a_9) 10 μM , com incrementos de 1 μM , $[\text{Cd}^{2+}]$ de b_1) 0,05 a b_9) 0,5 μM , incrementos de 0,05 μM e $[\text{Pb}^{2+}]$ de c_1) 0,1 a c_9) 1,5 μM , incrementos de 0,15 μM ; $t_{\text{dep}}=120$ s a $E_{\text{dep}} = -1,4$ V vs. SCE, $f = 25$ Hz, $\Delta E = 2$ mV, amplitude 25 mV, tempo de equilíbrio 15 s.

Comparando os voltamogramas de redissolução obtidos para os metais separadamente (Figuras 3.1, 3.3 e 3.5) com os obtidos com os metais em simultâneo, Figura 3.10, observou-se que a intensidade dos picos para os metais quando em separado foi maior para a mesma concentração, do que as obtidas para os metais juntos em solução. Este fenómeno pode ser explicado pelo aumento da concentração total de todos os iões dos metais depositados na superfície de eléctrodo, havendo maior competição dos metais durante o período de pré-concentração, consequentemente os picos resultantes têm menor intensidade do que os dos metais em separado mas com a mesma concentração.

Dos voltamogramas da Figura 3.10, obtiveram-se as curvas de calibração para cada um dos metais, Figura 3.11, evidenciando que há uma linearidade entre a densidade da corrente de pico com a concentração, para baixos valores de concentração, com coeficientes de correlação de 0,988, 0,991 e 0,989 para o Zn(II), Cd(II) e Pb(II) respectivamente, e limites de detecção na ordem dos 510 nM para o Zn(II), 26 nM para Cd(II) e 140 nM para o Pb(II),

Tabela 3.5. No entanto os limites de detecção calculados são maiores do que os referidos por Kefala [40] na determinação em simultâneo destes iões, que são da ordem dos 11 nM para a Zn(II), 2 nM para a Cd(II) e 1 nM para a Pb(II).

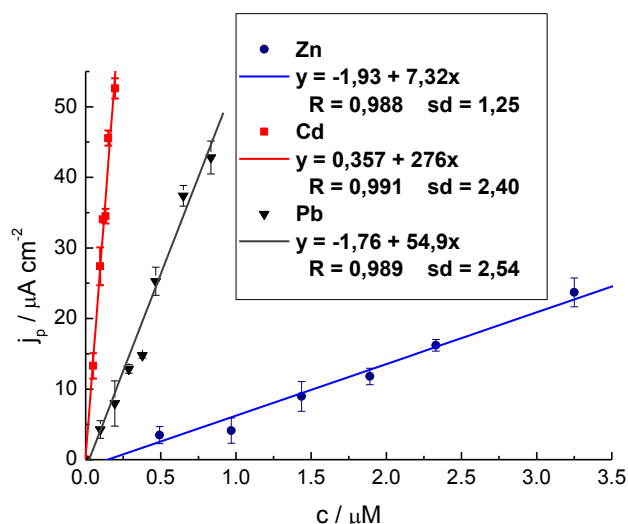


Figura.3.11 - Curvas de calibração, I em função de c , respectivas equações, coeficiente de correlação e desvio padrão para o Zn(II), Cd(II) e Pb(II)

Tabela 3.5 - Parâmetros das curvas de calibração para os iões Zn(II), Cd(II) e Pb(II) da Figura.3.11

	Limite de detecção (nM)	Sensibilidade ($\mu\text{A cm}^{-2} \mu\text{M}^{-1}$)	Intervalo de linearidade (μM)
Zn²⁺	510	$7,32 \pm 0,01$	0,2 – 3,2
Cd²⁺	26	$276 \pm 0,1$	0,05 – 0,2
Pb²⁺	139	$54,9 \pm 0,3$	0,2-1,0

Com estes resultados evidencia-se, a possibilidade de determinar simultaneamente vários metais com potenciais de redissolução mais baixos que o bismuto, utilizando como eléctrodo de trabalho, o eléctrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto, conseguindo-se obter baixos limites de detecção e alta sensibilidade do eléctrodo para estes metais., podendo ser utilizado como sensor para a determinação destes iões em amostras naturais.

3.1.1.6 - Determinação de misturas de Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Ni(II)

Efectuou-se também a determinação simultânea dos metais Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Ni(II), nas mesmas condições experimentais que as referidas para as determinações anteriores, excepto para o varrimento de potencial na redissolução dos metais, que vai de -1,4 V a 0,3 V. Inicialmente fez-se a adição de apenas um metal à solução, começando-se pelo Zn(II), e efectuou-se o respectivo voltamograma (não mostrado). Procedeu-se de igual modo para os outros metais, até se ter em solução igual concentração de todos os metais. Posteriormente a adição foi feita em simultâneo, tendo-se registado os voltamogramas da Figura 3.12.

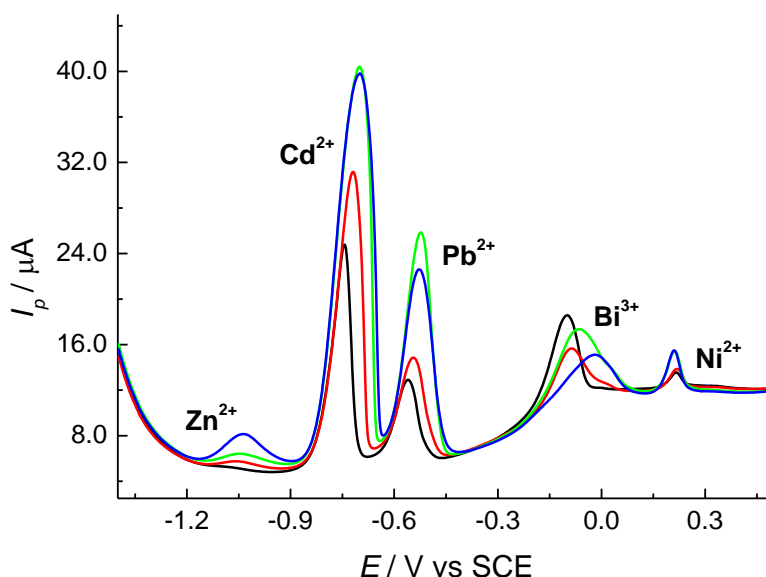


Figura.3.12 - Voltamogramas de SWASV com 2μM Bi(III), em tampão acetato 0,1 M pH 3,74 com eléctrodo de carbono vítreo modificado com um filme de bismuto produzido *in situ*, para [Zn²⁺], [Cd²⁺], [Pb²⁺] e [Ni²⁺] de 0,5, 1,0, 1,5 a 2,0 μM; $t_{\text{dep}}=120$ s a $E_{\text{dep}} = -1,4$ V vs. SCE, $f=25$ Hz, $\Delta E = 2$ mV, amplitude 25 mV, tempo de equilíbrio 15 s.

Dos voltamogramas da Figura 3.12 constata-se a detecção dos quatro metais, os picos de redissolução aos potenciais já referenciados anteriormente, -1,0 V para o Zn(II), -0,75 V para o Cd(II), -0,6 V para o Pb(II) e um pico a +0,2 V referente ao Ni(II). Verifica-se que há uma maior resposta do eléctrodo de trabalho ao Cd(II) e Pb(II), uma vez que apresentam sinais de maior intensidade relativamente aos outros metais em solução. Os sinais são definidos, aumentando a intensidade de corrente de pico com a concentração, embora não linearmente, não se conseguindo assim obter as respectivas curvas de calibração.

Relativamente ao Zn(II), obteve-se um pico bem definido, aumentando com a concentração, quando inicialmente não se tinha Ni(II) em solução, no entanto verificou-se que

o pico de redissolução do Zn(II), decresceu com a adição de Ni(II), o que poderá evidenciar a formação de um composto sólido intermetálico irreversível entre o Zn(II) e o Ni(II), interferindo na análise destes dois metais. Numa experiência exploratória, tentou-se determinar o Ni(II) isoladamente (dados não mostrados), no entanto não se conseguiu detectar o metal, contrariamente ao que foi obtido quando este elemento está presente conjuntamente com outros metais, como se pode observar na Figura 3.12. Provavelmente, o Bi(III) não forma “liga” intermetálica com Ni(II) na superfície do eléctrodo. Em relação ao bismuto, verifica-se uma diminuição do sinal em relação ao observado nas experiências anteriores, havendo assim uma resposta menor do eléctrodo ao bismuto, podendo este estar depositado em menor quantidade no eléctrodo, competindo com a deposição dos metais.

A partir de uma concentração de 2,0 μM verificou-se que o eléctrodo já não responde a um aumento de concentração dos metais em solução. A presença dos quatro metais em iguais concentrações pode afectar a determinação pois poderá haver competição entre eles na deposição na superfície do eléctrodo. Estes voltamogramas indicam no entanto que concentrações de nível vestigial podem ser determinadas em simultâneo e rapidamente, para um tempo de deposição pequeno. Constata-se ainda que o eléctrodo modificado com filme de bismuto também é aplicável para medições de iões metálicos com potenciais de deposição maiores que o do bismuto.

3.1.1.7 - Determinação de misturas de Zn(II), Tl(I) e Pb(II)

O eléctrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto foi também utilizado para a determinação em simultâneo dos metais Zn(II), Tl(I) e Pb(II). As condições experimentais foram idênticas às utilizadas anteriormente na detecção em simultâneo dos iões metálicos (ver secções 3.1.1.5 e 3.1.1.6). Os voltamogramas obtidos para os sucessivos aumentos da concentração dos três metais em solução tampão acetato estão resumidos na Figura 3.13.

Da análise dos voltamogramas verifica-se que o eléctrodo apresenta maior sensibilidade para o Tl(I) uma vez que apresenta sinal de maior intensidade relativamente aos outros metais em solução, para o mesmo valor de concentração. O sinal relativo à redissolução do Pb(II) só se começou a detectar a partir de uma concentração de 60 nM. Os sinais são definidos, aumentando a intensidade de corrente de pico com a concentração. Verifica-se que para baixas concentrações o eléctrodo não é sensível ao Zn(II), pois apenas se detecta o sinal referente à redissolução deste ião para concentrações de 3,6 μM de Zn(II). O

gráfico inserido na Figura 3.13 mostra o voltamograma no qual se detectou o sinal referente ao Zn(II) para uma concentração deste ião em solução de 3,6 μM , sendo esse valor muito superior à dos outros metais (250 nM). Tal como se tinha verificado anteriormente na determinação do Zn(II) em separado, o sinal obtido é largo e a linha de base inclinada.

O Pb(II) é geralmente considerado como uma das maiores interferências, juntamente com Cd(II), à determinação do Tl(I) em eléctrodos de mercúrio e de carbono por ASV [21]. No entanto com a utilização do eléctrodo de carbono modificado com filme de bismuto essa interferência deixa de ser significativa e verificou-se que os voltamogramas apresentam picos bem definidos, não sobrepostos, com os potenciais de redissolução de -0,74 V e -0,56 V para o Tl(I) e Pb(II) respectivamente. Verifica-se que há um decréscimo da intensidade do pico do bismuto, indicando uma possível competição entre o bismuto e os iões metálicos na deposição na superfície do eléctrodo.

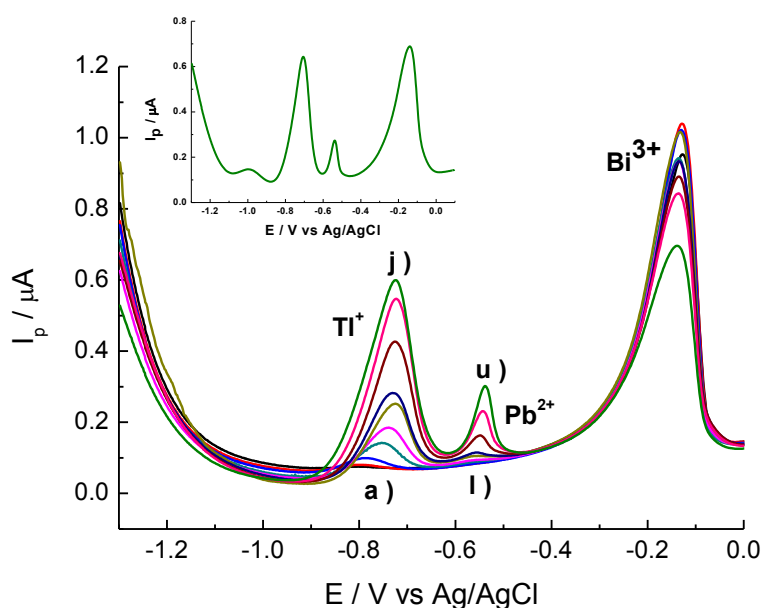


Figura.3.13 - Voltamogramas de SWASV com 2 μM Bi(III), em tampão acetato 0,1 M pH 3,74 com eléctrodo de carbono vítreo modificado com um filme de bismuto produzido *in situ*, para $[\text{Zn}^{2+}]$, $[\text{Tl}^+]$ e $[\text{Pb}^{2+}]$ de 5 a 250 nM; $t_{\text{dep}}=120$ s a $E_{\text{dep}} = -1,4$ V vs. Ag/AgCl, $f=25$ Hz, $\Delta E=2$ mV, amplitude 25 mV, tempo de equilíbrio 15 s. O voltamograma inserido foi obtido $[\text{Zn}^{2+}]$ de 3,6 μM $[\text{Tl}^+]$ e $[\text{Pb}^{2+}]$ de 250 nM nas mesmas condições experimentais.

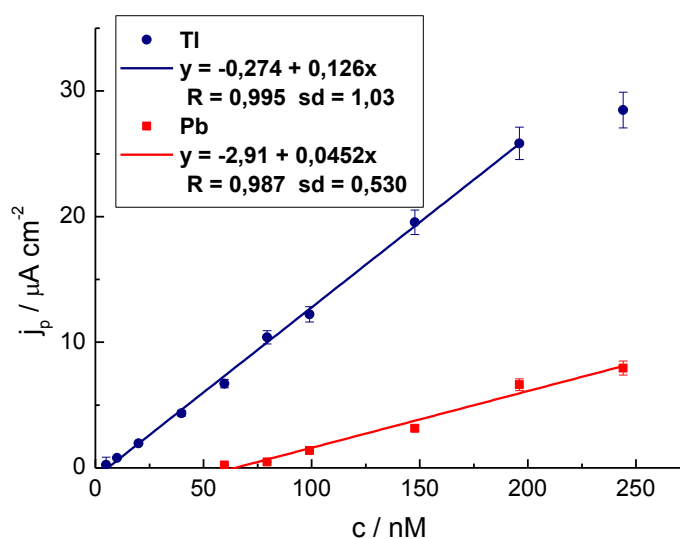


Figura.3.14 - Curvas de calibração, I em função de c , respectivas equações, coeficiente de correlação e desvio padrão para o Tl(I) e Pb(II)

Tabela 3.6 - Parâmetros das curvas de calibração para os iões Tl(I) e Pb(II) da Figura.3.14

	Limite de detecção (nM)	Sensibilidade ($\mu\text{A cm}^{-2} \text{ nM}^{-1}$)	Intervalo de linearidade (nM)
Tl⁺	2,45	$0,126 \pm 0,001$	5 - 200
Pb²⁺	35,2	$0,045 \pm 0,001$	60 - 245

Dos voltamogramas da Figura 3.13, obtiveram-se as curvas de calibração para o Tl(I) e Pb(II), Figura 3.14, evidenciando que há uma linearidade entre a intensidade da corrente de pico com a concentração, para valores baixos de concentração, com coeficientes de correlação de 0,999 e 0,987 para o Tl(I) e Pb(II) respectivamente. No entanto à interferências na determinação destes dois iões metálicos em simultâneo, e a curva de calibração para o Pb(II) não é muito boa, apresentando um coeficiente de correlação de 0,987, não passando pelo valor zero, o que pode ser justificado por efeitos de cinética, na formação da liga entre os iões metálicos e o bismuto, havendo também competição entre os metais, ou na deposição destes na superfície do eléctrodo. Os limites de detecção calculados a partir dos dados obtidos são da ordem dos 2,5 nM para o Tl(I) e 35 nM para o Pb(II), Tabela 3.6., valores estes mais altos do que os encontrados para estes metais quando determinados separadamente, justificado pela competição entre os metais para deposição na superfície do eléctrodo O zinco respondeu só

para concentrações muito mais altas e não se efectuou a curva de calibração por falta de dados.

3.1.2- Voltametria de redissolução adsortiva de onda quadrada

Através da técnica electroquímica SWAdSV e utilizando o eléctrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto, fez-se a determinação do ião Ni(II). O bismuto foi depositado *ex situ* a potencial constante de -1,0 V vs Ag/AgCl, numa solução tampão acetato 0,1 M de pH 3,74, com agitação magnética durante 300 s, numa concentração de 5 µM. Após a deposição do filme de bismuto, o eléctrodo foi colocado na solução tampão HEPES 30 mM/ NaClO₄ 0,1 M, pH 7,4, à qual se adicionou nioxima, como agente complexante, de forma a ter uma concentração de 0,1 mM na célula electroquímica. Os voltamogramas foram obtidos para um potencial de deposição de -0,7 V vs Ag/AgCl para um tempo de deposição de 120 s, durante o qual ocorre a adsorção do complexo ião metálico-nioxima, no eléctrodo modificado com filme de bismuto e após este passo de acumulação foi aplicado um varrimento de potencial de onda quadrada no sentido dos potenciais negativos de -0,7 V a -1,2 V de forma a reduzir o ião metálico adsorvido como complexo a metal.

3.1.2.1 - Determinação de Ni(II)

Antes de se efectuar a determinação do Ni(II) efectuaram-se ensaios para estudar a deposição do filme de bismuto no eléctrodo de carbono vítreo, pois para se utilizar a técnica de AdSW o filme de bismuto é depositado *ex situ*, ou seja antes de ser colocado na solução amostra, logo é necessário estudar quais as melhores condições para se obter um filme de bismuto com estabilidade mecânica e electroquímica de longo prazo na superfície do eléctrodo. Este estudo foi efectuado para diferentes potenciais de deposição, por SWASV, variando de -0,8 V até -1,4 V, para uma concentração de 5 µM de Bi(III) em solução tampão acetato 0,1 M pH 3,74.(ver Figura 3.15). Após este estudo optou-se por utilizar um potencial de -1,0 V para a deposição do filme de bismuto no eléctrodo de carbono vítreo, pois embora para potenciais mais negativos a corrente de pico seja maior, pode resultar num aumento da rugosidade da superfície e por sua vez diminuir a estabilidade do filme de bismuto.

Também foram efectuados estudos para optimização das condições experimentais para a técnica de voltametria de redissolução adsortiva de onda quadrada. Assim efectuaram-se estudos da influência do tempo de deposição, do potencial de deposição e dos parâmetros da voltametria de onda quadrada, registando-se voltamogramas quando se tinha em solução uma concentração de 200 nM de Ni(II).

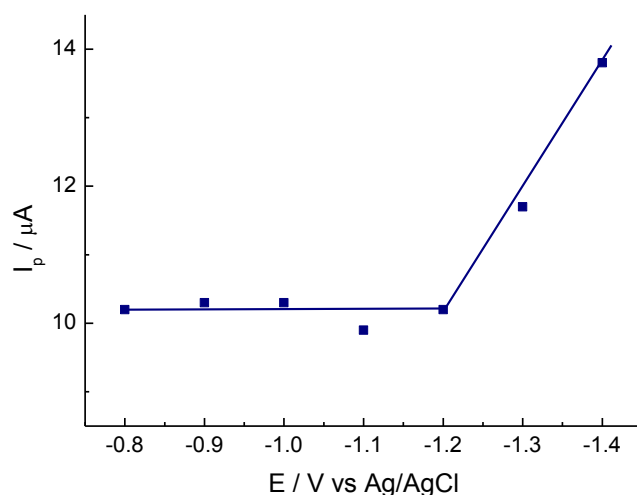


Figura.3.15 – Gráfico obtido para o estudo da influência do potencial de deposição do bismuto no eléctrodo de carbono vítreo, em solução tampão acetato 0,1 M, pH 3,74

No gráfico da Figura 3.16 a) estão representados os resultados obtidos para o estudo da influência do tempo de acumulação. Para estudos posteriores optou-se por utilizar um tempo de 120 s, pois apresentava o valor máximo para a corrente de pico. Também foi estudada a influência do potencial de deposição, para valores de potencial de -0,65 V até -0,85 V. Por análise do gráfico da Figura 3.16 b), verifica-se que há uma diminuição do pico de redissolução do Ni(II) à medida que o potencial aumenta para valores mais negativos, e um máximo para um potencial de -0,65 V, no entanto optou-se por escolher um potencial de deposição de -0,7 V para estudos posteriores, pois a valores menores a filme de bismuto era removido da superfície do eléctrodo. Os parâmetros da voltametria de onda quadrada também foram estudados, como se pode verificar pela análise do gráfico da Figura 3.16 c), verifica-se que o pico de redissolução do Ni(II) aumenta com a frequência, devido ao aumento da velocidade de varrimento efectiva, mas para frequências superiores a 50 Hz o ruído de fundo aumenta excessivamente devido ao aumento da corrente capacitiva, o que poderá causar o desvio do potencial de redissolução do Ni(II) para valores mais negativos. Optou-se por utilizar uma frequência de 50 Hz, um degrau de potencial de 1 mV e amplitude de 25 mV.

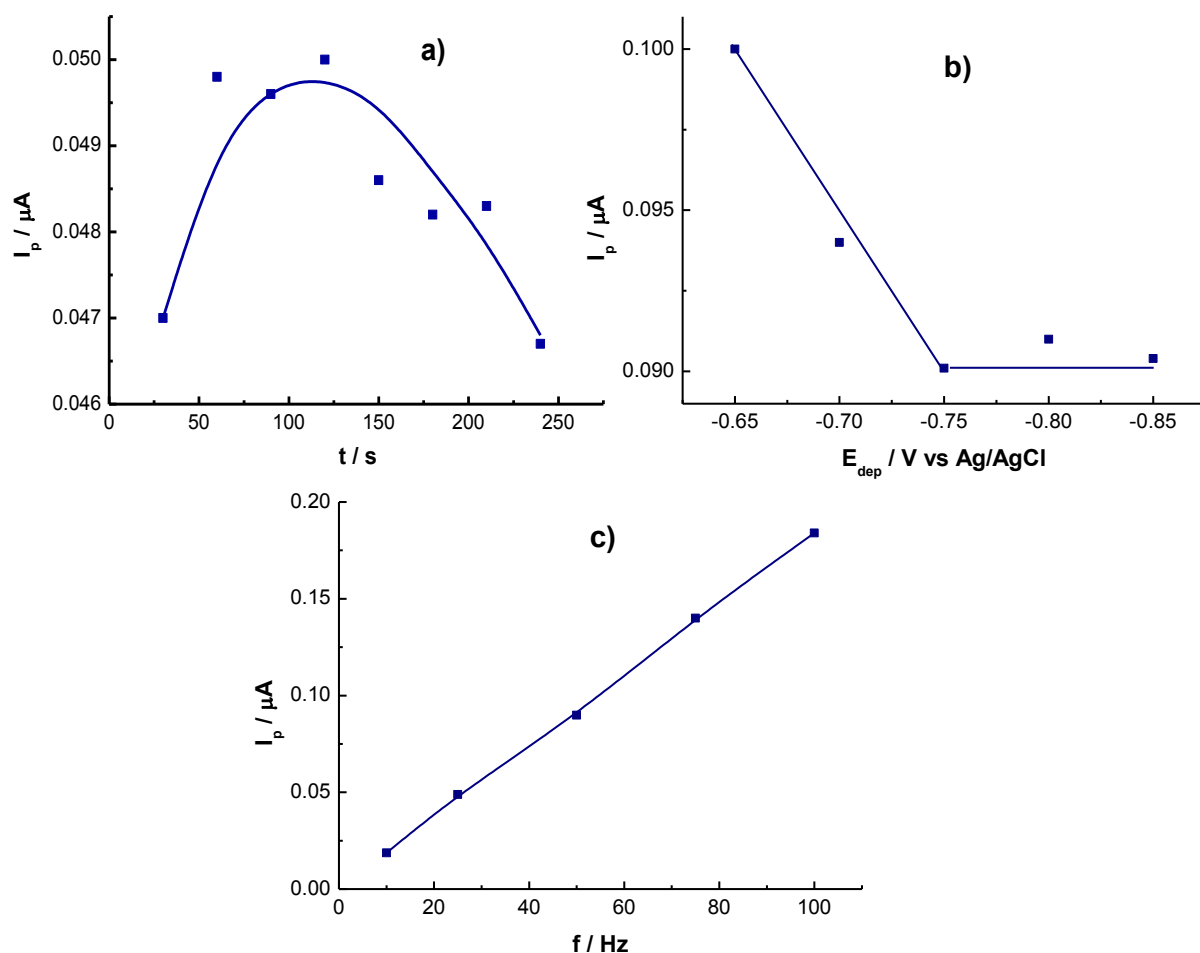


Figura.3.16 – Gráficos obtidos para o estudo a) da influência do tempo de deposição, b) potencial de deposição e c) frequência de onda quadrada em relação ao pico de redissolução do Ni(II) em solução tampão HEPES 30 mM/ $NaClO_4$ 0,1 M, pH 7,4. Concentração de Ni(II) de 200 nM.

Na Figura 3.17, estão representados os voltamogramas obtidos para a determinação do Ni(II), sob a forma de complexo com a nioxima observando-se um potencial de redissolução de $\sim -1,0$ V, correspondente à redução do complexo Ni(II)-nioxima que estava adsorvido na superfície do electrodo, nos quais se fez a correcção da linha de base. Só se conseguiu detectar um sinal quando se tinha em solução uma concentração de 100 nM de níquel e para uma concentração superior a 250 nM já não houve aumento da intensidade de corrente de pico, talvez devido a um bloqueamento do eléctrodo, ou competição entre o complexo formado e a nioxima não complexada para a deposição na superfície do eléctrodo ou possível formação de composto entre a nioxima e o bismuto. Não foi necessário remover o oxigénio da

solução, fazendo uma desareação, contrariamente ao que era necessário fazer com os eléctrodos à base de mercúrio.

Como se pode observar nos voltamogramas, os picos de redissolução são bem definidos, aumentando a intensidade da corrente de pico com a concentração do metal em solução. O potencial de redissolução desloca-se ligeiramente para valores de potencial mais negativos, quando se tem valores maiores de concentração do metal em solução.

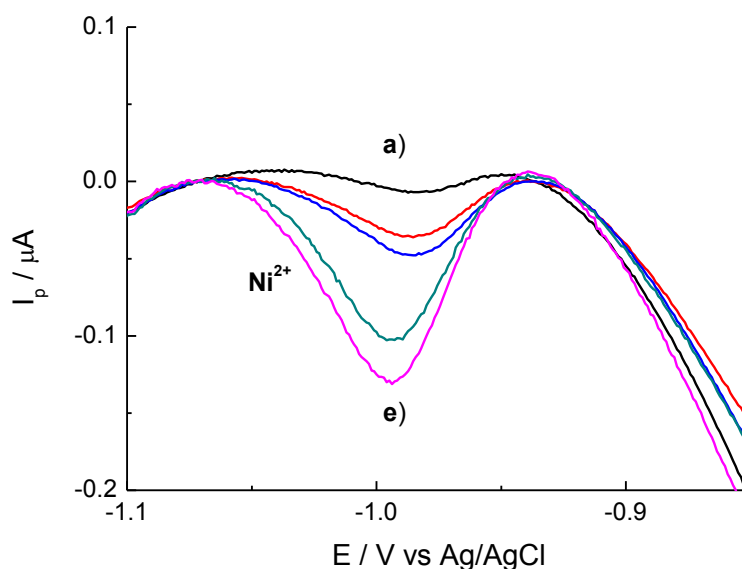


Figura.3.17- Voltamogramas de SWAdSV com 5 μM Bi(III), em tampão HEPES 30 mM/NaClO₄ 0,1 M pH 7,4 com eléctrodo de carbono vítreo modificado com um filme de bismuto produzido *ex situ*, para $[\text{Ni}^{2+}]$ de: a) 100 nM a e) 300 nM; $t_{\text{dep}}=120$ s a $E_{\text{dep}}=-0,7$ V vs. Ag/AgCl, $f=50$ Hz, $\Delta E=1$ mV, amplitude 25 mV.

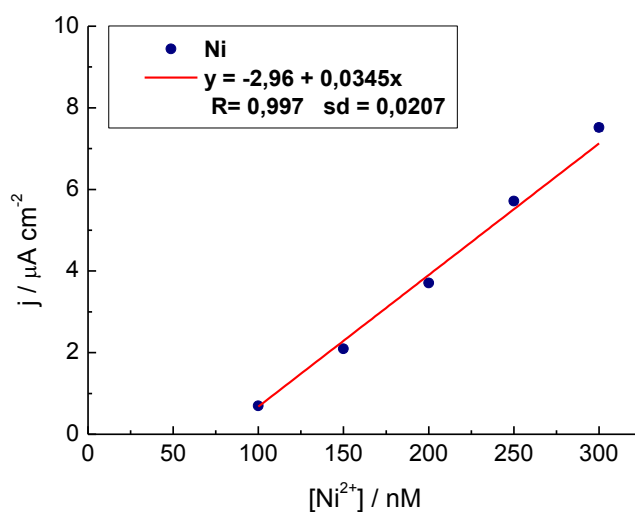


Figura.3.18 - Curvas de calibração, I em função de c , respectivas equações, coeficiente de correlação e desvio padrão para o Ni(II).

Tabela 3.7 - Parâmetros das curvas de calibração para o ião Ni(II) da Figura.3.18

	Limite de detecção (nM)	Sensibilidade ($\mu\text{A cm}^{-2}\text{nM}^{-1}$)	Intervalo de linearidade (nM)
Ni²⁺	17,9	$0,035 \pm 0,001$	100 - 300

Construiu-se a curva de calibração para o Ni(II), para um intervalo de linearidade de 200 nM, com um coeficiente de correlação de 0,997, tendo-se obtido uma sensibilidade de $0,035 \mu\text{A cm}^{-2} \text{nM}^{-1}$. O limite de detecção é da ordem dos 18 nM, valor este mais pequeno do que o referenciado para determinação do níquel em eléctrodos de carbono modificados com filme de bismuto, por SWASV, mas utilizando a dimetilgioxima, como ligando e em tampão amónia [50].

3.1.3- Voltametria de redissolução adsortiva de impulso diferencial

3.1.3.2 - Determinação de Co(II)

Após estudos para optimização das condições experimentais para a técnica de voltametria de redissolução adsortiva de onda quadrada nos quais se estudou a influência do tempo de deposição do complexo Co -nioxima na superfície do eléctrodo, do potencial de deposição e dos parâmetros da voltametria de onda quadrada, efectuaram-se ensaios para determinação do Co(II), em solução tampão HEPES 30 mM/NaClO₄ 0,1M, no entanto não se conseguiu detectar este ião, neste sistema e por este método voltamétrico. Optou-se por utilizar a voltametria de impulso diferencial, através da qual se conseguiu obter os voltamogramas indicados na Figura 3.19.

Observando os voltamogramas verifica-se o aparecimento de um sinal referente ao Co(II) para um potencial de deposição de $\sim -1,02 \text{ V}$, o qual vai aumentando de intensidade com o aumento de concentração do ião metálico em solução. Verifica-se também que o valor do potencial de redissolução se vai desviando para valores mais negativos à medida que aumenta a concentração. Para concentrações maiores de Co(II) não se verificou um crescimento da corrente de pico, este facto poderá dever-se ao facto de já existir em solução uma concentração alta do metal e por sua vez provocar uma saturação na superfície do eléctrodo. A curva de calibração não se efectuou, pelo facto de não haver dados suficientes.

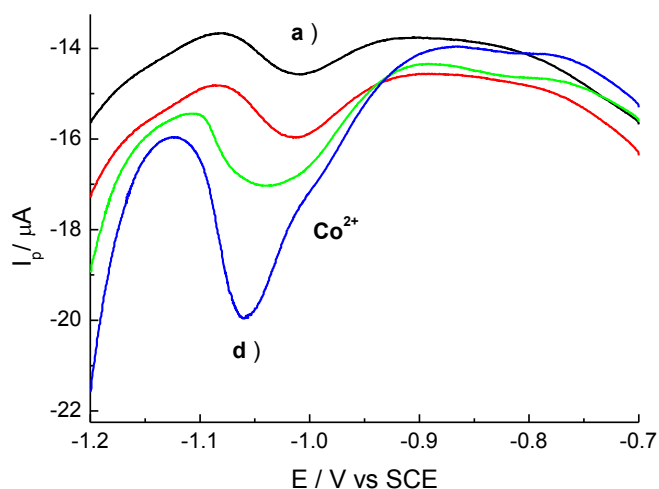


Figura.3.19- Voltamogramas de DPAdSV com 5 μM Bi(III), em tampão HEPES 30 mM/NaClO₄ 0,1 M pH 7,4 com eléctrodo de carbono vítreo modificado com um filme de bismuto produzido *ex situ*, para $[\text{Co}^{2+}]$ de: a) 5 μM a d) 20 μM ; $t_{\text{dep}}=120$ s a $E_{\text{dep}}=-0,7$ V vs. Ag/AgCl, $\Delta E = 0,45$ mV, amplitude 50 mV.

O eléctrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto não mostrou reprodutibilidade na determinação do Ni(II) e do Co(II), complexados com nioxima.

3.2 - Determinação de iões metálicos em eléctrodo de filme de carbono modificado com filme de bismuto

3.2.1- Voltametria de redissolução anódica de onda quadrada

Fez-se a determinação do ião Tl(I) em separado e em simultâneo, com os iões Zn(II) e Pb(II), utilizando o eléctrodo de filme de carbono modificado com filme de bismuto através da técnica electroquímica SWASV, construindo-se as respectivas curvas de calibração. O bismuto foi depositado *in situ* a potencial constante de -1,4 V vs Ag/AgCl, ou seja, conjuntamente com a deposição do(s) ião(iões) metálico(s), com agitação magnética durante 120 s., seguido de um tempo de equilíbrio, sem agitação de 15 s. Os voltamogramas foram obtidos através do varrimento de potencial entre -1,4 V e 0,1 V com aplicação de uma onda quadrada.

3.2.1.1 - Determinação de Tl(I)

A determinação do ião metálico Tl(I) por SWASV utilizando um eléctrodo de filme de carbono modificado com filme de bismuto efectuou-se para uma concentração inicial de 5 nM tendo-se aumentado sucessivamente a concentração deste ião em solução, obtendo-se os voltamogramas que estão resumidos na Figura 3.20.

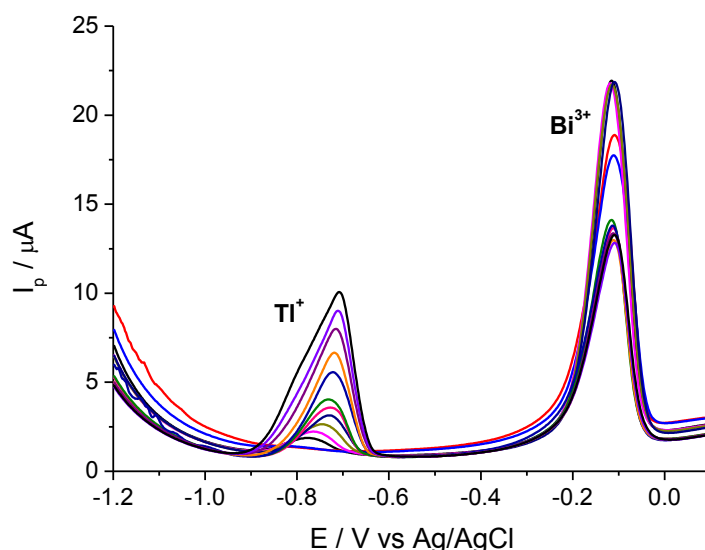


Figura.3.20- Voltamogramas de SWASV com 2 μM Bi(III), em tampão acetato 0,1 M pH 3,74 com eléctrodo de filme de carbono modificado com um filme de bismuto produzido *in situ*, para $[Tl^+]$ de: a) 5 nM a n) 427 nM; $t_{dep}=120$ s a $E_{dep} = -1,2$ V vs. Ag/AgCl, $f = 25$ Hz, $\Delta E = 2$ mV, amplitude 25 mV, tempo de equilíbrio 15 s.

Por observação dos voltamogramas, verifica-se que o eléctrodo é sensível a este ião tendo-se obtido sinais ao potencial de redissolução de $\sim -0,78$ V, cuja intensidade da corrente de pico foi crescendo à medida que aumentou a concentração. Comparando estes resultados com os obtidos para a determinação deste ião metálico com um eléctrodo de carbono vítreo (ver secção 3.1.1.4), constata-se que os picos são semelhantes, com boa definição, são simétricos, linha de base também plana, embora o desvio do potencial de redissolução seja maior ($-0,78$ V até $-0,71$ V). O sinal referente ao Bi(III) foi decrescendo à medida que se aumentava a concentração do Tl(I) em solução evidenciando uma possível competição com o Tl(I) para deposição na superfície do eléctrodo.

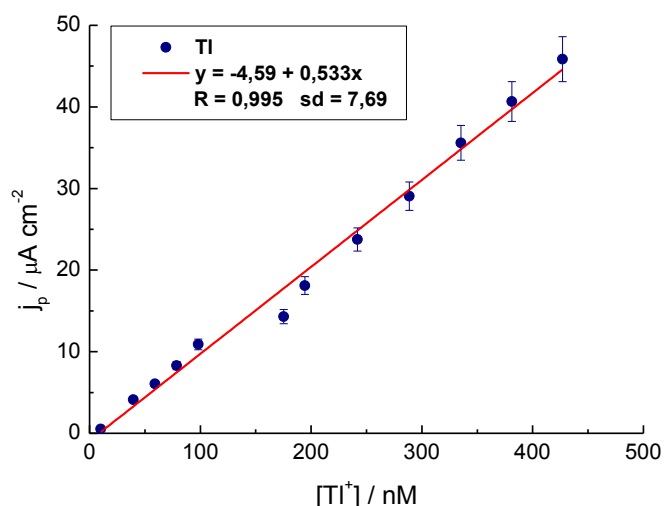


Figura.3.21- Curva de calibração, I em função de c , respectiva equação, coeficiente de correlação e desvio padrão para o Tl(I).

Tabela 3.9 - Parâmetros da curva de calibração para o ião Tl(I) da Figura.3.21

	Limite de detecção (nM)	Sensibilidade ($\mu\text{A cm}^{-2} \text{nM}^{-1}$)	Intervalo de linearidade (nM)
Tl⁺	2,16	$0,533 \pm 0,001$	5 - 450

Verifica-se que a densidade de corrente de pico aumenta proporcionalmente com a concentração do metal, obtendo-se uma boa curva de calibração para valores baixos de concentração, num intervalo de linearidade de 5 a 450 nM, com um coeficiente de correlação de 0,995, indicado na Figura 3.21. Analisando a Tabela 3.9., obtida a partir da curva de calibração verifica-se um limite de detecção na ordem dos nanomolar, valor mais alto do que os referenciados na determinação de outros iões metálicos em filmes de carbono [34], no entanto mais baixo do que o obtido com o eléctrodo de carbono vítreo, que foi de 4,33 nM. Relativamente à linearidade, obteve-se um maior intervalo de linearidade do que a alcançado com o eléctrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto. Quanto à sensibilidade inerente ao método utilizado é de $0,5 \mu\text{A cm}^{-2} \mu\text{M}^{-1}$, valor muito superior ao encontrado anteriormente para a determinação do Tl(I), utilizando um eléctrodo de carbono vítreo (ver secção 3.1.1.4).

3.2.1.2 - Determinação de misturas de Zn(II), Tl(I) e Pb(II)

Também se efectuou a determinação em simultâneo dos iões Zn(II), Tl(I) e Pb(II), utilizando o eléctrodo de filme de carbono com filme de bismuto depositado *in situ*.

Construíram-se os voltamogramas indicados na Figura 3.22 através de sucessivos aumentos da concentração dos três iões em solução.

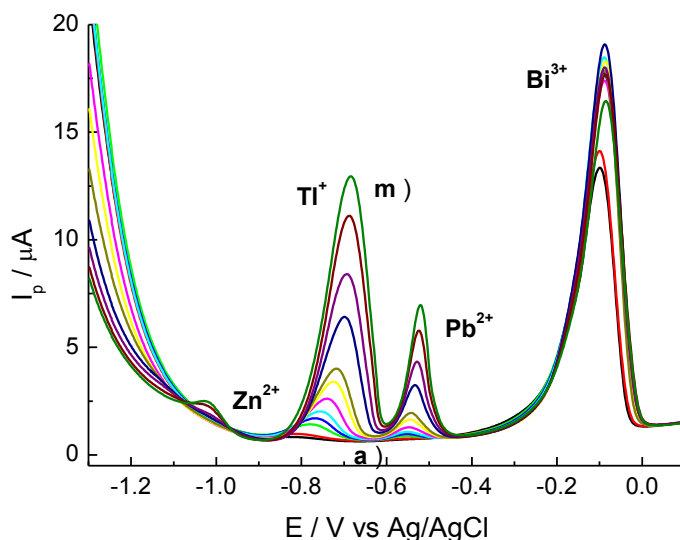


Figura.3.22 - Voltamogramas de SWASV com 2 μ M Bi(III), em tampão acetato 0,1 M pH 3,74 com eléctrodo de filme de carbono modificado com um filme de bismuto produzido *in situ*, para $[Zn^{2+}]$, $[Tl^{+}]$ e $[Pb^{2+}]$ de 5 nM a 291 nM; $t_{dep}=120$ s a $E_{dep} = -1,4$ V vs. Ag/AgCl, $f = 25$ Hz, $\Delta E = 2$ mV, amplitude 25 mV, tempo de equilíbrio 15 s.

Por observação dos voltamogramas conclui-se que é possível determinar conjuntamente os iões Zn(II), Tl(I) e Pb(II), em quantidades vestigiais, obtendo-se picos de redissolução bem definidos, com simetria das curvas, com linhas de base planas, excepto para o Zn(II), que apresenta uma linha de base inclinada, tal com tinha sido observado quando se detectou este ião separadamente e em conjunto com os iões metálicos já referidos. Verifica-se que o eléctrodo é mais sensível aos iões tálio e chumbo, uma vez que apresentam sinais de maior intensidade que o zinco, para iguais valores de concentração e só tendo sido possível detectar o Zn(II) para valores de concentração superiores a 196 nM, como se pode observar na Figura 3.22. Utilizando-se este eléctrodo de trabalho detectou-se o Pb(II) a uma concentração inferior ao conseguido com o eléctrodo de carbono vítreo, uma vez que o sinal referente ao potencial de redissolução deste ião surgiu para um valor de 10 nM enquanto que anteriormente apenas foi detectada a presença deste quando se tinha em solução uma concentração de 60 nM. Tal como se tinha observado na determinação deste ião utilizando um eléctrodo de carbono vítreo (ver secção 3.1.1.7) o chumbo não interfere na determinação do tálio, uma vez que se pode observar picos de redissolução destes iões metálicos, separados,

sem sobreposição de sinal. A densidade da corrente de pico, apresenta valores cerca de duas vezes superiores aos obtidos com o eléctrodo de carbono vítreo.

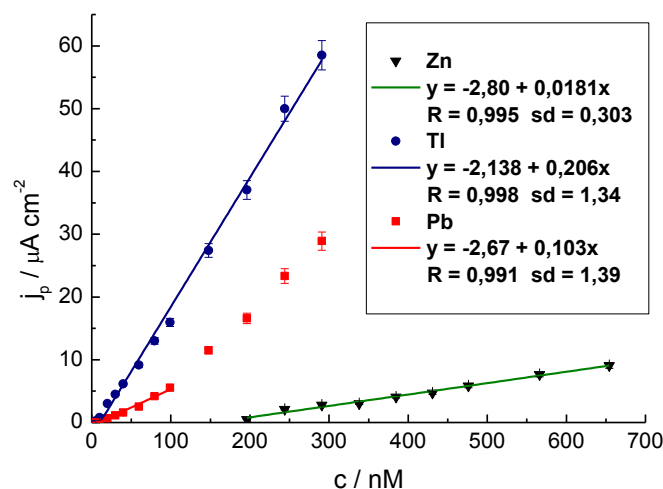


Figura.3.23 - Curvas de calibração, I em função de c , respectivas equações, coeficiente de correlação e desvio padrão para o Zn(II), Tl(I) e Pb(II).

Tabela 3.10 - Parâmetros das curvas de calibração para os iões Zn(II), Tl(I) e Pb(II) da Figura.3.23

	Limite de detecção (nM)	Sensibilidade ($\mu\text{A cm}^{-2}\text{nM}^{-1}$)	Intervalo de linearidade (nM)
Zn²⁺	50,1	$0,018 \pm 0,001$	200 - 650
Tl⁺	1,95	$0,206 \pm 0,001$	5 - 300
Pb²⁺	4,04	$0,103 \pm 0,001$	5 - 100

Dado que se obteve uma linearidade entre a densidade da corrente de pico com a concentração, pode-se construir a curva de calibração para cada um dos iões metálicos, representadas no gráfico da Figura 3.23, no qual está inserido uma Tabela com as equação da rectas, respectivos coeficientes de correlação e desvio padrão da recta. A sensibilidade do eléctrodo de filme de carbono modificado com filme de bismuto na SWASV dos iões metálicos estudados foi de $18 \text{ A cm}^{-2} \text{ M}^{-1}$ para o Zn e, 206 e 103 $\text{A cm}^{-2} \text{ M}^{-1}$ para os iões Tl e Pb, respectivamente. A baixa sensibilidade para as determinações de Zn são atribuídas à evolução de hidrogénio que ocorre durante o passo de deposição. A partir dos dados obtidos, calcularam-se os limites de detecção, cujos valores se apresentam na Tabela 3.10. Novamente obteve-se um limite de detecção mais baixo para o ião tálio, sendo da ordem dos 2 nM. Comparando estes valores com os obtidos na determinação em simultâneo do iões Tl(I) e

Pb(II), utilizando o eléctrodo de carbono vítreo (ver secção 3.1.1.7), conclui-se que se obteve limites de detecção mais baixos e maior sensibilidade quando se utiliza o eléctrodo de filme de carbono. Também a curva de calibração do Pb(II) é melhor do que a obtida no eléctrodo de carbono vítreo, indicando, que em filme de carbono o Tl(I) não interfere na determinação do Pb(II) em concentrações baixas, embora os dois metais interfiram na determinação de Zn(II).

3.3 – Espectroscopia de impedância electroquímica em eléctrodo de filme de carbono modificado com filme de bismuto

A técnica de espectroscopia de impedância electroquímica foi utilizada para investigar a propriedades interfaciais do filme de bismuto e a influência da presença dos iões metálicos em solução nessas mesmas propriedades. O filme de bismuto foi depositado nos eléctrodos de filme de carbono e os espectros de impedância electroquímica registados em solução tampão acetato na ausência e na presença dos iões metálicos Zn(II), Tl(I) e Pb(II), a diversos potenciais escolhidos de acordo com os potenciais de deposição do filme de bismuto *in situ* (-1,4 V vs. Ag/AgCl) e os de redissolução dos iões metálicos considerados: -1,0 V (Zn); -0,7 V (Tl); -0,6 V (Pb) e -0,2 V (Bi). Os espectros obtidos em plano complexo estão representados na Figura 3.24.

Da análise dos espectros da Figura 3.24 observa-se que a forma dos espectros não é alterada após a adição dos metais à solução, ocorrendo apenas variações na magnitude de impedância. Nos potenciais de deposição do bismuto -1,4 V a evolução de hidrogénio é responsável pelo semicírculo observado nos espectros, nas duas situações estudadas, ocorrendo maior facilidade de evolução de hidrogénio na ausência dos metais depositados.

A modelação dos espectros de impedância da Figura 3.24 foi efectuada utilizando o circuito equivalente da Figura 3.25. Este circuito eléctrico é constituído por uma resistência R_Ω , a resistência da célula electroquímica em série com uma combinação em paralelo de um elemento de fase constante, CPE, com uma resistência associada à transferência de carga R_1 . O CPE encontra-se relacionado com a rugosidade e porosidade dos eléctrodos e é modelado como um condensador não-ideal de capacidade C_1 e um factor de rugosidade α :

$$Z_{CPE} = -\frac{1}{C_1(i\omega)^\alpha} \quad (3.1)$$

sendo que $\alpha=1$ é obtido para eléctrodos perfeitamente lisos [25].

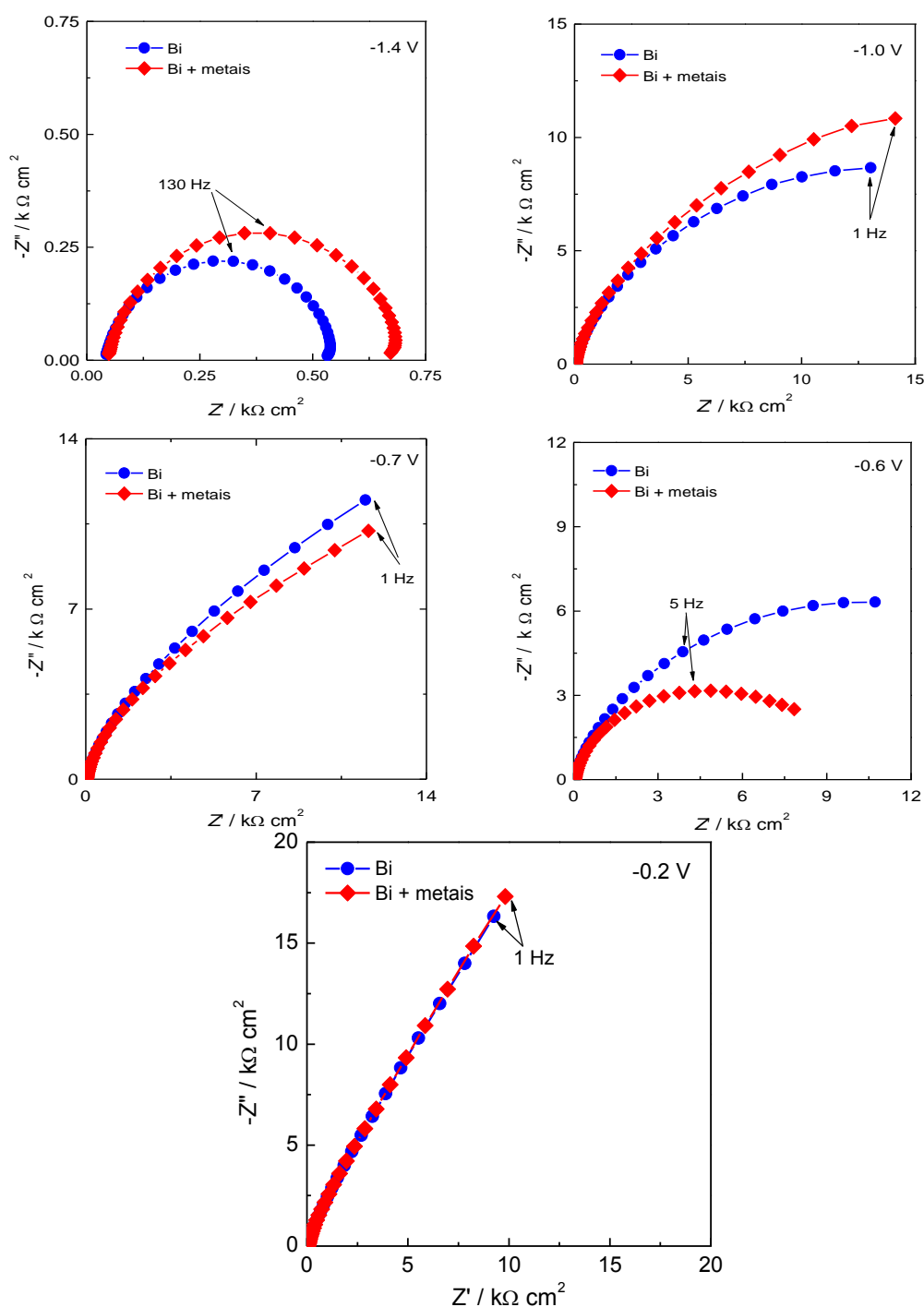


Figura. 3.24 - Espectros de impedância no plano complexo obtidos com eléctrodos de filme de bismuto em solução tampão acetato 0,1 M pH 3,74 na ausência (●) e na presença (♦) de 300 nM Zn(II), Tl(I) e Pb(II).

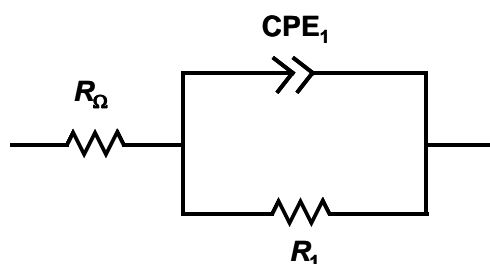


Figura. 3.25 – Circuito eléctrico equivalente utilizado para a modelação dos espectros de EIS da Figura 3.24.

Este circuito equivalente foi o mesmo que o utilizado no estudo da influência do Nafion e de Triton X-100 em eléctrodos de filme de bismuto modificado com Nafion [46]. Os valores obtidos nos ajustes estão sumariados na Tabela 3.11. Os erros máximos em cada parâmetro foram de 5% para R_1 , 4% para C_1 e inferiores a 1% para o factor α . A resistência da célula electroquímica, R_Ω , foi de $35 \pm 0,1 \, \Omega \, \text{cm}^2$ ($N = 5$) na ausência dos metais pesados, tendo tido um aumento ligeiro para $46 \pm 0,3 \, \Omega \, \text{cm}^2$ ($N = 5$) após a deposição destes, com N o número de espectros.

Tabela 3.11 – Dados obtidos do ajuste dos espectros de impedância da Figura 3.24 ao circuito eléctrico equivalente da Figura 3.25.

Eléctrodo / solução	$E / \text{V vs. SCE}$	$R_1 / \text{k}\Omega \, \text{cm}^2$	$C_1 / \mu\text{F cm}^{-2} \, \text{s}^{\alpha-1}$	α_1
BiF-CF	-1,40	0,52	4,90	0,87
	-1,00	19,8	6,10	0,84
	-0,70	25,2	7,61	0,82
	-0,60	13,7	6,85	0,84
	-0,20	40,8	8,75	0,82
+ metais	-1,40	0,66	4,65	0,88
	-1,00	21,2	5,49	0,85
	-0,70	15,9	5,90	0,84
	-0,60	7,91	5,52	0,85
	-0,20	38,2	8,06	0,82

De uma maneira geral, no filme de bismuto os valores de R_1 são mais altos em solução sem os metais, diminuindo com a adição destes à solução e com o aumento do potencial aplicado, mostrando que com a transferência de carga é mais facilitada.

Foram também realizados ensaios de espectroscopia de impedância electroquímica com Ni(II), metal determinado por AdSV, em que os potenciais aplicados foram o de deposição do Ni(II), -0,7 V vs Ag/AgCl, de redissolução do Ni(II) -0,9 V e de deposição do

filme de bismuto *ex situ* (-1,2 V Ag/AgCl). Os espectros foram obtidos nos filmes de bismuto sequencialmente: 1º em solução tampão HEPES 30 mM/ NaClO₄ 0,1 M, 2º após adição do complexante nioxima e após a deposição do Ni. Os espectros em plano complexo (não apresentados) mostraram que os eléctrodos de filme de bismuto, após a adição do complexante em solução ficaram bloqueados, não ocorrendo qualquer modificação na interface do filme de bismuto, mesmo após a deposição do metal, Ni(II). Esta evidência está de acordo com os resultados de AdSV, mesmo com o Co(II), mostrando dificuldades na obtenção de sinais voltamétricos correspondentes à redissolução destes metais, devido ao bloqueamento do eléctrodo.

3.4- Análise de amostras naturais

3.4.1 – Amostra de água

O eléctrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto foi utilizado para a detecção de vestígios de metais pesados numa amostra de água de abastecimento público, através da técnica de voltametria de redissolução anódica de onda quadrada. Os parâmetros experimentais foram: potencial de deposição de -1,4 V, tempo de deposição de 1 min e o varrimento de potencial na etapa de redissolução de -1,4 V a +0,5 V.

Os voltamogramas de redissolução foram obtidos para a amostra de água recolhida directamente da torneira e diluída em tampão acetato, sem efectuar qualquer pré-tratamento. A curva de calibração obteve-se através do método de adição padrão, que consiste em adicionar quantidades sucessivas de uma solução padrão à solução desconhecida, sendo a concentração de espécies na solução desconhecida determinada a partir da intercepção no gráfico da resposta em função da quantidade adicionada [25].

Observou-se, nos voltamogramas representados na Figura 3.24, o aparecimento de um pico de redissolução para um potencial de -1,1 V vs SCE, correspondendo este potencial ao valor de potencial de redissolução de Zn(II). Não foram detectados outros picos relativos a outros metais potencialmente presentes na amostra. Efectuaram-se repetições da análise da amostra de água nas mesmas condições experimentais tendo-se verificado, em todas elas, apenas o aparecimento do pico de redissolução referente ao Zn(II).

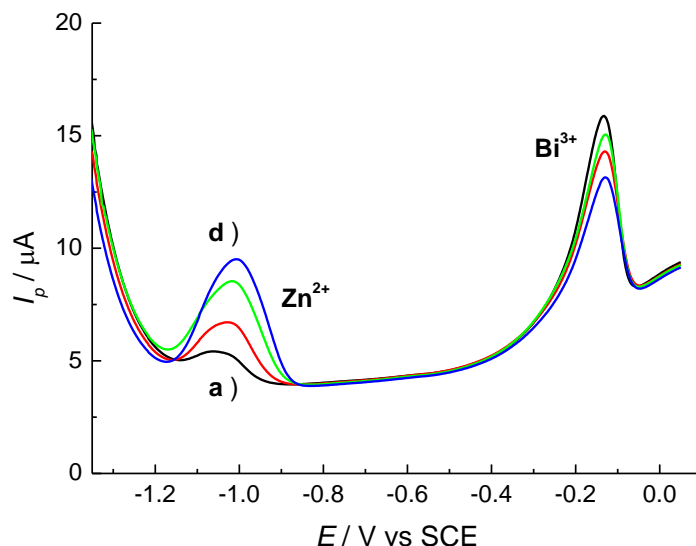


Figura.3.24- Voltamogramas de SWASV com 2 μM Bi(III), em tampão acetato 0,1 M pH 3,74 com eléctrodo de carbono vítreo modificado com um filme de bismuto produzido *in situ*, para a) amostra de 200 μL de água da torneira e adições de Zn(II) com concentrações de b) 1 μM , c) 2 μM e d) 3 μM ; $t_{\text{dep}}=120$ s a $E_{\text{dep}} = -1,4$ V vs. SCE, $f = 25$ Hz, $\Delta E = 2$ mV, amplitude 25 mV, tempo de equilíbrio 15 s

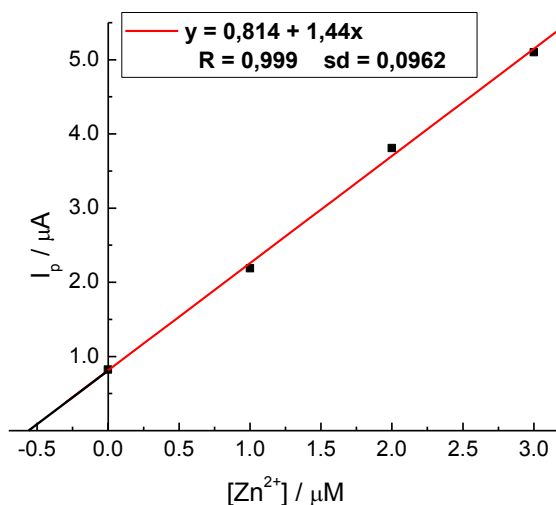


Figura.3.25- Curva de calibração, I em função de c , obtida pelo método de adição padrão, respectiva equação, coeficiente de correlação e desvio padrão para o Zn(II).

A curva de calibração da Figura 3.25, foi obtida através de adições sucessivas de solução padrão de Zn(II), de 1 μM até 3 μM . Através da extrapolação da recta obteve-se a concentração do metal na amostra, sendo o valor obtido de $0,55 \pm 0,02 \mu\text{M}$ (n° de ensaios, $n = 3$), o que corresponde a uma concentração efectiva de Zn(II) na amostra de água da torneira de 28,3 μM , atendendo à diluição efectuada.

Comparando este valor com o estipulado nas normas europeias para a qualidade da água de consumo, as quais estabelecem um parâmetro de $0,61 \mu\text{M}$ ($40 \mu\text{gL}^{-1}$) [47], confirma-se a existência de concentrações excessivas de Zn(II) na amostra de água recolhida da torneira. A causa de Zn(II) estar presente na água da torneira em quantidades tão excessivas deve-se à dissolução do zinco da tubagem de canalização da água para abastecimento público.

3.4.2 – Amostra de sumo de frutas

Foram feitas análises numa amostra de sumo de frutas vermelhas, embalada num recipiente de vidro, para a detecção de vestígios de metais pesados utilizando o eléctrodo de filme de carbono modificado com filme de bismuto, através da técnica de voltametria de redissolução anódica de onda quadrada. Esta amostra foi filtrada várias vezes e diluída em solução tampão acetato, $0,1 \text{ M}$, pH 3,74 e efectuou-se a análise, utilizando um tempo de pré-concentração de 120 s para um potencial de deposição de $-1,4 \text{ V}$. Os voltamogramas obtidos estão representados na Figura 3.26.

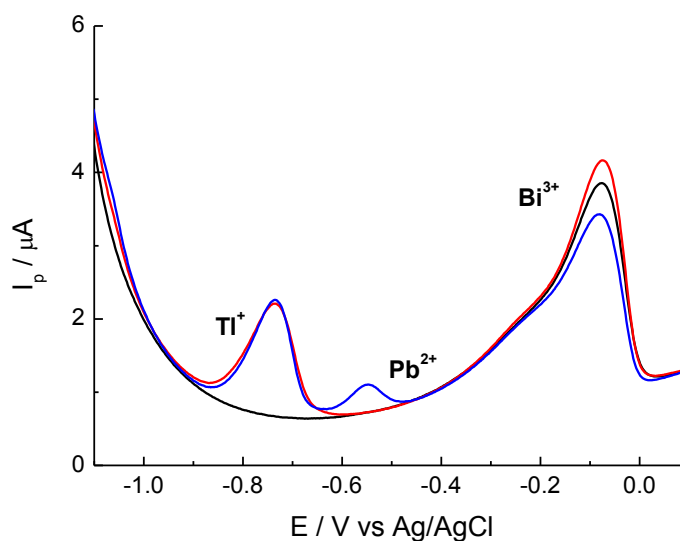


Figura.3.26- Voltamogramas de SWASV com $2 \mu\text{M Bi(III)}$, em tampão acetato $0,1 \text{ M}$ pH 3,74 com eléctrodo de filme de carbono modificado com filme de bismuto produzido *in situ*, para (—) amostra de $100 \mu\text{L}$ de sumo de frutas e adições de (—) Tl(I) e (—) Pb(II) com concentrações de 40 nM ; $t_{\text{dep}}=120 \text{ s}$ a $E_{\text{dep}} = -1,4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, $f = 25 \text{ Hz}$, $\Delta E = 2 \text{ mV}$, amplitude 25 mV , tempo de equilíbrio 15 s

Observando os voltamogramas, verifica-se que no sumo de frutas não foram detectados picos relativos a metais que eventualmente estariam presentes na amostra. Verifica-se a diminuição do pico de redissolução do bismuto, podendo evidenciar efeitos de

matriz, pois a amostra contém matéria orgânica o que poderá bloquear o eléctrodo fazendo diminuir a resposta deste ao analito. Adicionou-se uma concentração de 40 nM de Tl(I) à amostra e comparando o valor da corrente de pico obtida com a observada na curva de calibração da Figura 3.23 (secção 3.2.1.2), este valor corresponderia a uma concentração de 42 nM, ou seja, semelhante, o que indica que caso a amostra contivesse o ião tálio, este poderia ser detectado, não havendo interferências de matriz na amostra. Obtêm-se uma percentagem de recuperação de 105% e um RSD de 0,05%, o que comprava os resultados obtidos. Relativamente ao Pb(II), o qual foi adicionado à amostra, num valor de concentração igual à do Tl(I), constatou-se que a intensidade da corrente de pico apresentou um valor inferior ao observado na curva de calibração, que por análise da curva se verifica que para esta intensidade de corrente corresponde a uma concentração de 35 nM, obtendo-se neste caso uma percentagem de recuperação de 87,5% e um RSD igual a 12,5%, indicando que na detecção deste ião metálico poderão ocorrer interferências, havendo a adsorção de compostos electroquimicamente activos na superfície do eléctrodo.

Para reduzir estas interferências poder-se-á fazer a modificação da superfície do eléctrodo com revestimento polimérico, conferindo uma maior protecção do eléctrodo e permitindo a passagem do analito que se pretende detectar impedindo a passagem de outras substâncias ou compostos que possam adsorver na superfície do eléctrodo ou sofrer reacções de eléctrodo. Vários estudos foram efectuados utilizando eléctrodos de carbono vítreo e de filme de carbono modificados com bismuto e revestidos com Nafion, que é um polímero de troca iónica, na determinação de Zn, Cd e Pb por ASV, em amostras naturais, obtendo-se resultados bastante satisfatórios [48,49].

Estas experiências demonstram que é possível combinar o uso da voltametria de redissolução anódica com eléctrodos de carbono vítreo e de filme de carbono modificados com filme de bismuto, para determinar metais que estão presentes em diferentes concentrações em amostras naturais, escolhendo de forma sensata as condições experimentais. Existem já várias referências à utilização destes eléctrodos baseados em bismuto associados a técnicas voltamétricas de redissolução, em análises de amostras naturais, para determinação de metais, que vão desde determinações de Zn(II), Cd(II) e Pb(II) em amostras de água naturais ou tratadas industrialmente, vinho, alimentos enlatados, água do mar. O ião Sn(II) em sumos de fruta engarrafados, Co(II), V(V) e Te(IV) em águas naturais, Cr(VI) em rede de esgotos. E também analitos de origem biológica ou orgânica, que incluem alguns herbicidas e produtos farmacêuticos [17,18,49].

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos durante a realização deste projecto de mestrado permitem concluir que é possível determinar diversos iões metálicos em solução utilizando os eléctrodos de carbono vítreo e de filme de carbono modificados com filmes de bismuto (BiF) por técnicas de voltametria de redissolução. O eléctrodo de filme de carbono permitiu obter limites de detecção mais baixos e maior sensibilidade do que o eléctrodo de carbono vítreo, na determinação dos iões metálicos quer em separado quer simultaneamente. Dependendo das propriedades do metal e da sua afinidade com o filme de bismuto, as técnicas de redissolução anódica e adsortiva podem ser utilizadas para a determinação de concentrações vestigiais de metais pesados.

Os iões metálicos Zn(II), Cd(II), Tl(I) e Pb(II) utilizando voltametria de redissolução anódica podem ser determinados em separado ou simultaneamente (neste caso combinando Zn(II), Cd(II) e Pb(II) ou Zn(II), Tl(I) e Pb(II)) em eléctrodos de carbono vítreo e de filme de carbono modificados com filmes de bismuto produzidos in situ em solução tampão acetato pH 3,74. As condições optimizadas para estas determinações foram: -1,2 V (quando não estavam iões Zn(II) em solução) ou -1,4 V (quando os iões Zn(II) estavam presentes em solução) durante 120 s de pré-concentração. Foi obtida uma maior sensibilidade e um menor limite de detecção quando utilizados os eléctrodos de filme de carbono modificados com filmes de bismuto, podendo-se concluir que o filme de carbono é um melhor eléctrodo substrato para a deposição de filmes de bismuto e para a determinação dos metais pesados em estudo.

Demonstrou-se que os eléctrodos de BiF são adequados para a determinação de Tl(I) por SWASV podendo ser aplicados na detecção deste ião metálico em amostras naturais, evitando assim a utilização do mercúrio.

Não foi possível determinar Ni(II) no eléctrodo modificado com filme de Bi utilizando o método de voltametria de redissolução anódica de onda quadrada, provavelmente por este não formar composto intermetálico com Bi(III), e não se deposita durante a fase de pré-concentração. O Ni(II) interfere na determinação do Zn(II). No entanto, foi possível a determinação de Ni(II) e Co(II) em separado em eléctrodos de filme de bismuto por voltametria de redissolução adsortiva, utilizando um agente complexante, a nioxima em HEPES 30 mM/NaClO₄ 0,1 M a pH 7,4. Infelizmente, os resultados obtidos não foram reprodutíveis devido ao bloqueamento do eléctrodo através da nioxima ou da reacção desta com o próprio filme de bismuto.

Através da técnica de espectroscopia de impedância electroquímica (EIS) verificou-se que a resistência à transferência de carga nos eléctrodos de BiF depende do potencial aplicado, aumentando com a diminuição do potencial. Na presença de outros metais em solução a resistência à transferência de carga diminui para todos os potenciais aplicados devido ao aumento da estabilidade dos BiF. Os resultados obtidos de EIS estão de acordo com os obtidos através das técnicas de redissolução.

Efectuou-se a determinação de metais pesados em água da torneira através da voltametria de redissolução anódica, tendo apenas sido detectado o ião Zn(II) . Foram também determinados iões metálicos em sumos de frutas, no entanto, não foram observados picos correspondentes a qualquer um dos metais estudados neste trabalho. Apesar disso, a taxa de recuperação foi excelente para o Tl(I) , 105%, e boa para o Pb(II) , 87,5%. Estes resultados mostram que é possível determinar os iões metálicos mencionados em amostras complexas sem necessidade de realização de pré-tratamentos.

A utilização dos eléctrodos modificados com bismuto poderá facilitar a análise de vestígios de metais pesados, através do desenvolvimento de sensores que têm como vantagens, poderem ser utilizados aliados a uma técnica simples, com baixos limites de detecção, capacidade de análise e especiação de multi-elementos, possibilidade de medições *in situ* e relativo baixo custo.

A potencialidade destes eléctrodos em operar em sistemas de fluxo é reforçada pelo sucesso obtido em condições hidrodinâmicas através da utilização de eléctrodos de disco rotativo. Revestimentos por polímeros de troca iónica nos filmes de bismuto devem ser tidos em conta de forma a melhorar o sinal voltamétrico, baixando ainda mais os limites de detecção. Combinando a baixa toxicidade do bismuto com o bom desempenho dos BiF de disco rotativo em medições voltamétricas obtêm-se sensores bastante atractivos e promissores para monitorizar espécies químicas tóxicas em matrizes ambientais através de uma metodologia ecológica.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Morton, H. Nathaniel, A. Mugwero, A. Wanekaya, *Electroanalysis* 21 (2009) 1597.
- [2] Z. Zou, A. Jang, E. Macknight, P.M. Wu, J. Do, P. Bishop, C.H. Ahn, *Sens. Actuat B* 134 (2008) 18.
- [3] J. Wang, *American Lab.* 17 (1985) 41.
- [4] A.G. Fogg, R.M. Fleming, *Portugaliae Electrochim. Acta* 5 (1987) 299.
- [5] A.G. Fogg, R. Shrestha, *Laboratory Practice* 38 (1989) 67.
- [6] J.C. Moreira, A.G. Fogg, *Analyst* 115 (1990) 41.
- [7] F.N. Ertas, J.C. Moreira, A.G. Fogg, *Analyst* 116 (1991) 369.
- [8] A. Economou, P.R. Fielden, *TrAc Trends Anal. Chem.* 16 (1997) 286.
- [9] C.M.A. Brett, A.M. Oliveira Brett, L. Tugulea, *Anal. Chim. Acta* 322 (1996) 151.
- [10] E. Fischer, C.M.G. van der Berg, *Anal. Chim. Acta* 385 (1999) 273.
- [11] C.M.A. Brett, D.A Fungaro, *J. Braz. Chem. Soc.* 11 (2000) 298.
- [12] J. Wang, J. Lu, S.B. Hocevar, P.A.M. Farias, *Anal. Chem.* 72 (2000) 3218.
- [13] E.A. Hutton, B. Ogorevc, S.B. Hocevar, M.R. Smith, *Anal. Chim. Acta* 557 (2006) 57.
- [14] A. Economou, *TrAc Trends Anal. Chem.* 24 (2005) 334.
- [15] J. Wang, *Electroanalysis* 17 (2005) 1341.
- [16] C. Kokkinos, A. Economou, *Curr. Anal. Chem.* 4 (2008) 183.
- [17] I. Svancara, K. Vytras, *Chem. Listy* 100 (2006) 90.
- [18] I. Svancara, C. Prior, S.B. Hocevar, J. Wang, *Electroanalysis* 13 (2010) 1405.
- [19] N.G. Naseri, S.J. Baldock, A. Economou, N.J. Goddarb, P.R. Fielden, *Anal. Bioanal. Chem.* 391 (2008) 1283.
- [20] M. Korolczuk, W. Surmacz, K. Tyszczyk, *Electroanalysis* 19 (2007) 2217.
- [21] E.O. Jorge, M.M.M. Neto, M.M. Rocha, *Talanta*, 72 (2007) 1392.
- [22] C. Kokkinos, A. Economou, I. Raptis, T. Speliotis, *Anal. Chim. Acta* 622 (2008) 111.
- [23] A. Królicka, A. Bobrowski, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 99
- [24] E. Chatzitheodorou, A. Economou, A. Voulgaropoulos, *Electroanalysis* 16 (2004) 1745.

- [25] C.M.A. Brett, A.M. Oliveira Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [26] B. Uslu, S.A. Ozkan, *Anal. Lett.* 40 (2007) 817.
- [27] Y. Wang, H. Xu, J. Zhang, G. Li, *Sensors* 8 (2008) 2043.
- [28] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 2^a ed., J. Wiley & Sons, Inc, New York, 2000.
- [29] B.R. Eggins, *Chemical Sensors and Biosensors*, Wiley, Chichester, 2002.
- [30] C.M.A. Brett, *Pure Appl. Chem.* 73 (2001) 1969.
- [31] N.Y. Stozhko, N.A. Malakhova, M.V. Fyodorov, K.Z. Brainina, *J. Solid State Electrochem.* 12 (2008) 1185.
- [32] C.M.A. Brett, L. Angnes, H.-D. Liess, *Electroanalysis* 13 (2001) 765.
- [33] C. Gouveia-Caridade, C.M.A. Brett, *Electroanalysis* 17 (2005) 549.
- [34] R. Pauliukaitė, C.M.A. Brett, *Electroanalysis* 17 (2005) 1354.
- [35] A. Galli, D. Souza, G.S. Garbellini, C.F.B. Coutinho, L.H. Mazo, L.A. Avaca, S.A.S. Machado, *Quim. Nova* 29 (2006) 105.
- [36] C.M.A. Brett, *Electroanalysis* 11 (1999) 1013.
- [37] J. Wang, J. Lu, Ü.A. Kirgöz, S.B. Hocevar, B. Ogorevc, *Anal. Chim. Acta* 434 (2001) 29.
- [38] S.B. Hocevar, B. Ogorevc, J. Wang, B. Pihlar, *Electroanalysis* 4 (2002) 1707.
- [39] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1980.
- [40] G. Kefala, A. Economou, A. Voulgaropoulos, M. Sofoniou, *Talanta* 61 (2003) 603.
- [41] J. Wang, *Stripping Analysis: Principles, Instrumentation and Applications*, VCH, Publishers, Florida, 1985.
- [42] A. Bobrowski, J. Zarebski, *Electroanalysis* 12 (2000) 1177.
- [43] R. Kalvoda, *Electroanalysis* 12 (2000) 1207.
- [44] F.S. Damos, R.K. Mendes, L.T. Kubota, *Quim. Nova* 27 (2004) 970.
- [45] C.M.A. Brett, *Pure Appl. Chem.* 79 (2007) 1969.

- [46] C. Gouveia-Caridade, R. Pauliukaitė, C.M.A. Brett, *Electroanalysis*, 18 (2006) 854.
- [47] http://ec.europa.eu/environment/water/water-drink/index_en.html *The Drinking Water Directive* 98/83/EC, Comissão Europeia. Junho 2010.
- [48] C. Gouveia-Caridade, C.M.A. Brett, *Curr. Anal. Chem.* 4 (2008) 206.
- [49] H. Xu, L. Zeng, D. Huang, Y. Xian, L. Jin, *Food Chem.* 109 (2008) 834.
- [50] S. Legeai, S. Bois, O. Vittori, *J. Electroanal. Chem.* 591 (2006) 93.

